Année 1950
N° d'ordre
1

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université d'Alger

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

COLLET Henri

MAITRE DE CONFÉRENCES AGRÉGÉ DE LA FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE
ET DE PHARMACIE D'ALGER

1re Thèse :

Contribution à l'Étude
des aluns séléniques et sulfuriques

2me Thèse :

Le rayonnement cosmique :
Les Mésons

Soutenues publiquement le 17 mai 1950 devant la Commission d'Examen.

MM. L. ROYER ..... Président

P. ROLLET ..... } Examinateurs
A. BLANC-LAPIERRE . }

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES ALUNS SÉLÉNIQUES ET SULFURIQUES

Année 1950
N° d'ordre
1

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université d'Alger

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

COLLET Henri

MAITRE DE CONFÉRENCES AGRÉGÉ DE LA FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE
ET DE PHARMACIE D'ALGER

1re Thèse :

Contribution à l'Étude
des aluns séléniques et sulfuriques

2me Thèse :

Le rayonnement cosmique :
Les Mésons

Soutenues publiquement le 17 mai 1950 devant la Commission d'Examen.

MM. L. ROYER ..... Président

P. ROLLET ..... } Examinateurs
A. BLANC-LAPIERRE . }

UNIVERSITÉ D'ALGER

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen	MM. ROYER
Assesseur	DE POSSEL

PROFESSEURS

Mathémathiques	MM. BOURION
Mécanique rationnelle et appliquée . . .	DE POSSEL
Astronomie et Astrophysique	MEYER
Physique générale	WOLFERS
Physique théorique	BLANC-LAPIERRE
Physique industrielle	CRAUSSE
Chimie générale	ROLLET
Chimie appliquée	GUNTZ
Biologie générale et appliquée	ROSE
Botanique générale et appliquée	
Botanique agricole et expérimentale . . .	KILLIAN
Géologie	TERMIER
Minéralogie et cristallographie	ROYER
Zoologie générale	BERNARD
Géologie appliquée à l'agriculture et à l'industrie	

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Chimie	M. BERLANDE
Chimie générale	Mlle PEYTRAL
Géologie et paléontologie	MM. LAFFITTE
Zoologie générale	HOLLANDE

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MAITRES DE CONFÉRENCES

Mathématiques générales (C. d. f.)	MM. MEYNIEUX
Chimie appliquée (à titre provisoire) . . .	LEJEUNE
Physique M. P. C.	SAVORNIN
Physique	PERROT
Botanique agricole (à titre provisoire) . .	OZENDA

MAITRES DE CONFÉRENCES ADJOINTS

Chimie appliquée	M. SIROT
Botanique	Mme GAUTHIER

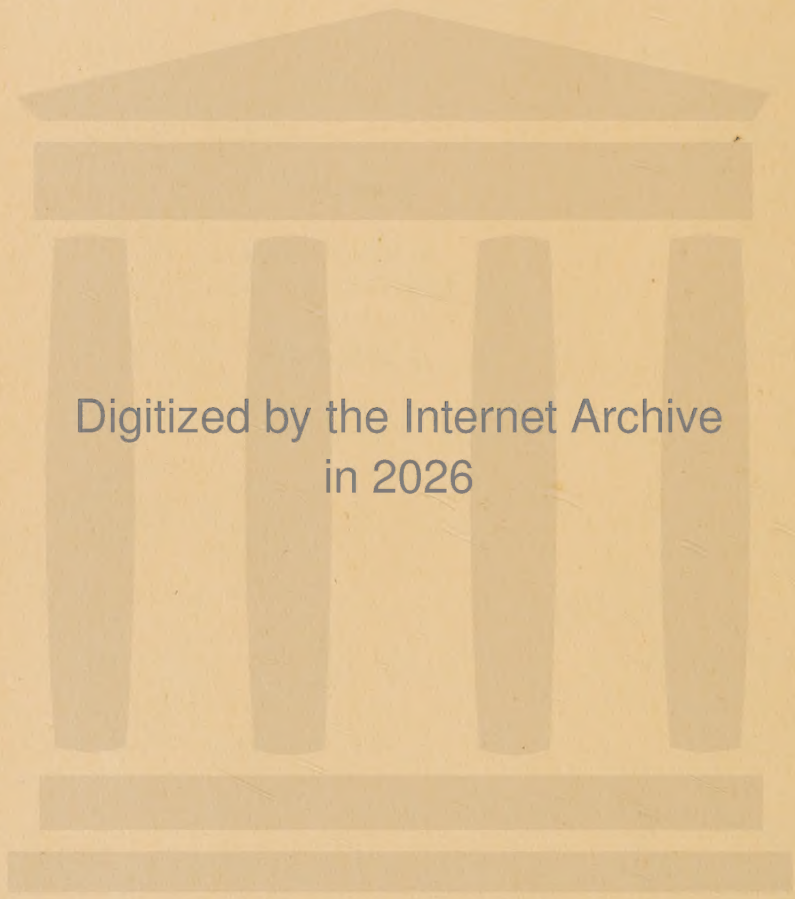
HONORARIAT

MM. ROUYER . . .	Professeur et Doyen
CARRUS	Professeur
DALLONI . . .	Professeur
DARMOIS . . .	Professeur
FOIX	Professeur
HENRIOT . . .	Professeur
SAVORNIN . . .	Professeur
VÉRAIN	Professeur

A ma Mère,

A mes Enfants
Henri et Hélène,

A mon Frère.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542710_0067

A mon Jury de thèse.

A Monsieur Roger DOLIQUE,
Professeur de Chimie Minérale
à la Faculté de Pharmacie de Montpellier.

INTRODUCTION

Il existe entre le soufre et le sélénium, son homologue supérieur dans la classification périodique des éléments, de très grandes analogies. Aux séléniures, sélénites, séléniates, sélénocyanures, etc... correspondent les dérivés soufrés plus communs : sulfures, sulfites, sulfates, sulfocyanures.

En ne considérant seulement que le groupe séléniate-sulfate on sait depuis longtemps que beaucoup de ces composés sont isomorphes (Pellini, 1). Les séléniates, comme les sulfates, sont susceptibles de former entre eux des sels doubles.

Les séléniates de la série magnésienne donnent avec les séléniates alcalins des combinaisons analogues aux schoenites (ou picromérites) obtenues avec les sulfates correspondants (Gerichten, 2; Hill-Smith-Ricci, 3).

De même on peut obtenir des aluns avec les séléniates d'aluminium, de chrome ou de fer et les séléniates alcalins (potassium, sodium, rubidium, caesium, ammonium) ou même d'amines diverses (Weber, 4; Wohlwill, 5; Petterson, 6; Fabre, 7; Roncagliolo, 8; Wagner, 9; Prodosh-Choudhury, 10).

Pour Gerichten l'analogie entre séléniates et sulfates est encore plus étroite. Cet auteur déclare avoir obtenu des aluns mixtes d'aluminium et de potassium, où une molécule de sulfate peut se substituer à la molécule de séléniate correspondant. Deux combinaisons mixtes seraient possibles, répondant aux formules suivantes :

$(SO_4)_3Al_2, SeO_4K_2, 24\ OH_2$ et $(SeO_4)_3Al_2, SO_4K_2, 24\ OH_2$.

En vue de préciser les analogies du soufre et du sélénium notre maître R. Dolique, Professeur de Chimie Minérale à la Faculté de Pharmacie de Montpellier, faisait entreprendre

dans son laboratoire une série de recherches sur le sélénium (11, 12, 13) me réservant à moi-même la tâche d'étudier par la méthode des solubilités, les aluns de sélénium.

J'ai pensé englober conjointement dans cette étude, les aluns séléniques et sulfuriques d'aluminium et des trois métaux alcalins (sodium, potassium, ammonium) ainsi que les combinaisons mixtes possibles entre :

séléniate d'aluminium et sulfates alcalins d'une part, et sulfate d'aluminium et séléniates alcalins d'autre part,

pour lesquels la bibliographie ne signale que quelques travaux anciens et peu importants.

Une partie des résultats obtenus a fait l'objet d'une communication à la Société Chimique de France (14) et de cinq notes aux Comptes Rendus (15 à 19).

Monsieur A. P. Rollet, Professeur de Chimie Générale à la Faculté des Sciences d'Alger, a bien voulu accepter de diriger ce travail. Grâce à sa haute compétence et à ses conseils éclairés j'ai pu mener à bien cette tâche et la compléter en un tout homogène. Je tiens à l'en remercier et à l'assurer de ma plus vive reconnaissance.

En acceptant la présidence de ce Jury, Monsieur le Doyen Royer me donne une nouvelle marque de l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer à cette occasion mes sentiments respectueux.

Mes remerciements vont également à Monsieur Blanc-Lapierre, Professeur de Physique Théorique, qui a bien voulu me donner le sujet de ma seconde thèse.

Commencé au laboratoire du Professeur R. Dolique à Montpellier, ce travail a pu être mené à bien grâce à l'amabilité et à l'obligeance de Monsieur H. Wunschendorff, Professeur de Chimie et Toxicologie à la Faculté de Médecine et de Pharmacie d'Alger qui a mis son laboratoire à mon entière disposition. Qu'il soit assuré de ma gratitude pour son geste.

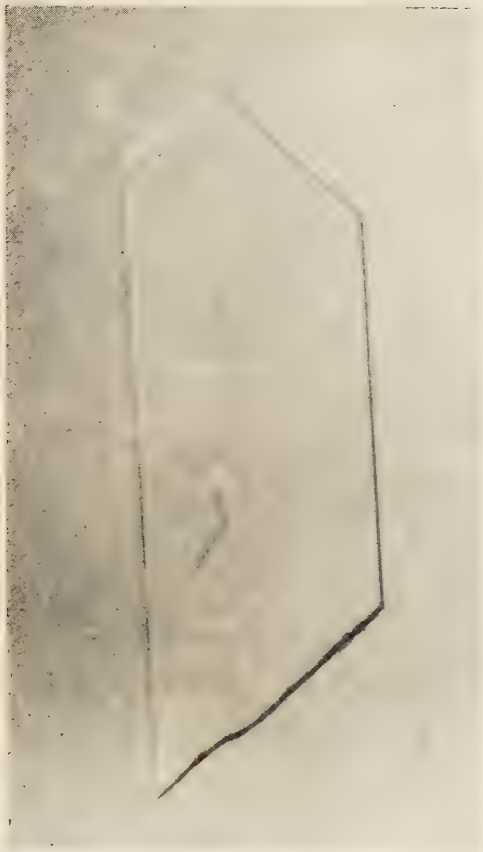


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

§ I. Méthodes utilisées

L'obtention des solutions saturées par agitation prolongée, à température constante, de « l'ensemble eau + sel », les techniques, ainsi que les appareils, de prélèvement des solutions et de séparation des restes sont trop classiques pour avoir à les rappeler ici (20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27).

La détermination des phases solides en équilibre avec les solutions se fait indirectement par les méthodes des « restes » (Schreinemackers) ou des « ensembles » (Cornec).

La composition d'un « ensemble » peut en général être connue avec une grande précision et sa représentation sur un diagramme est alors un point. Par contre les compositions de solutions ou de « restes », déterminées par analyse, ne sont connues qu'avec une certaine approximation et leurs points figuratifs sont des cercles plus ou moins petits selon la précision des méthodes de dosage.

Il semble, à première vue, que la direction de la droite « solution — ensemble » soit mieux définie que celle de la droite « solution — reste ». Ceci serait vrai si les points « reste » et « ensemble » étaient également écartés de l'isotherme. Mais un « ensemble » est toujours plus rapproché de la courbe de solubilité qu'un « reste », de sorte que la précision dans la construction géométrique n'est pas forcément

en faveur de la « direction ensemble », dans certains cas la « direction reste » est définie de façon plus précise.

Il y a un intérêt évident à réaliser un ensemble situé le plus loin possible de l'isotherme. Cette condition nécessite un grand excès de sels qui ne peut être en général entièrement dissous que par une élévation notable de la température (1). (Dans mes « ensembles », la présence de sels d'aluminium (sulfate ou séléniate) hydrolysables au-dessus de 40° C, interdisait une trop grande élévation de température).

De plus ce chauffage, s'il est fait sans précaution, conduit à une évaporation du solvant qui déplace le point figuratif de « l'ensemble » d'une quantité variable.

Dans certains cas, beaucoup plus rares, le solvant peut fixer l'humidité atmosphérique (2) et le point « ensemble » se déplace sur la même droite mais en sens opposé. On peut remédier à ces inconvénients en opérant en flacons fermés hermétiquement, mais malgré cela le point « ensemble » ne peut être très éloigné de l'isotherme.

Lorsque prend naissance, à partir de deux sels initiaux, une nouvelle phase saline peu soluble, une cristallisation massive de cette dernière se produit englobant une partie des sels initiaux et soustrayant celle-ci à l'action dissolvante de l'eau malgré une agitation énergique et prolongée. Le point figuratif réel de « l'ensemble » ne correspond qu'à la quantité des sels initiaux dissous, il peut être par conséquent très éloigné de celui calculé primitivement de sorte que la direction de la droite « solution-ensemble » se trouve grossièrement inexacte. J'ai dans ces cas préparé des ensembles par mélange, en quantités exactement déterminées, de solutions de titre connu en sel pur.

L'obtention de « restes » suffisamment essorés est généralement facile à réaliser, soit par centrifugation (Tourneux, 21) soit par filtration sur verre fritté en s'aidant du vide (Klein, 25).

Ce dernier procédé peut cependant, surtout lorsqu'on opère

(1) Ceci n'est possible que lorsque la solubilité augmente avec la température et lorsqu'on opère à une température assez basse.

(2) C'était le cas dans notre étude du ternaire: $OH_2(SO_4)_3Al_2$-SO_4H_2 pour des concentrations élevées en acide.

à une température élevée, provoquer une évaporation de la solution humectant les cristaux.

Pour des solutions très visqueuses le problème se complique quelque peu. C'était le cas notamment pour les solutions très riches en acide sulfurique. La centrifugation à 6.000 tours-minute était juste suffisante pour obtenir une liqueur surnageante limpide. L'essorage sur entonnoir en verre fritté étant insuffisant, j'ai rincé rapidement le « reste » à demi essoré avec de l'acétone anhydre. Le point figuratif du « reste » ainsi obtenu s'est trouvé exactement sur le prolongement de la droite « solution-reste », mais la direction de cette droite est ainsi mieux définie (1).

Compte tenu de ces observations, l'une et l'autre de ces méthodes m'ont donné de bons résultats et leur emploi simultané m'a permis, par concordance, d'arriver à une certitude suffisante (2).

§ II. Préparation des sels

A) Sulfates

Les sulfates alcalins ont été obtenus à partir des sels « purs » du commerce que j'ai repurifiés par dissolution dans l'eau et cristallisation partielle après évaporation de la solution.

Pour le sulfate d'aluminium j'ai préparé à chaud, à partir du sel commercial, une solution presque saturée dans de l'eau légèrement acidifiée par l'acide sulfurique de manière à faire reculer l'hydrolyse. La solution, filtrée à chaud, laisse par refroidissement déposer des paillettes cristallines que l'on essore sur filtre de Büchner. Un rinçage à l'alcool à 95 pour 100 élimine la solution acide retenue par adsorption.

L'analyse de l'échantillon séché à température ambiante

(1) Voir plus loin, p. 30.

(2) Pour plus de clarté, tous nos nombres expérimentaux sont rassemblés à la fin du mémoire (p. 77 et suivantes).

m'a donnée la formule du sel hydraté : $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2, dont j'ai pu obtenir quelques cristaux assez bien formés (photo 1).

B) Séléniates

Si les séléniates alcalins (et alcalino-terreux) peuvent être facilement préparés par grillage à l'air des sélénites (Lenher-Wechter, 28; Hoffer, 29), il n'en est pas de même pour les autres séléniates pour lesquels cette réaction d'oxydation ne se produit pas. C'est pourquoi j'ai d'abord préparé l'acide sélénique qui a servi de base à l'obtention de tous mes séléniates, à partir du sélénium métalloïdique.

a) *Acide Sélénique*

Il existe plusieurs techniques pour oxyder le sélénium en séléniate avec passage intermédiaire par l'acide ou l'anhydride sélénieux.

L'oxydation du sélénium par l'acide nitrique ne dépasse pas le stade intermédiaire SeO_2.. Pour pousser l'oxydation au maximum divers composés ont été proposés.

1° L'acide chlorique (Meyer-Moldenhauer, 30);
2° L'eau oxygénée (Meyer-Heider, 31; Huff-Crosky, 32; Gilbertson-King, 33);
3° Oxydants divers (Cl_2, Br_2, NnO_4K) (Metzner, 34; Lenher-Kao, 35; Génois, 13);
4° Oxygène de l'air par grillage à 900° de quelques sélénites (28, 29).

Les méthodes 3 et 4 ne donnent pas directement l'acide sélénique, mais divers séléniates à partir desquels il faut retirer l'acide lui-même. Metzner (34) après neutralisation par l'oxyde de cuivre sépare par cristallisation le séléniate de cuivre du chlorure, puis il aboutit à l'acide par électrolyse de la solution de séléniate, Wohlwill (5) par précipitation du cuivre avec l'hydrogène sulfuré. Génois (13) observe que l'oxydation par le chlore d'une solution chlorhydrique de sélénite de baryum est facilitée par le fait que le séléniate de baryum insoluble précipite aussitôt formé.

$$SeO_3Ba + Cl_2 + OH_2 \rightarrow SeO_4Ba + 2\,ClH.$$

Il propose ensuite pour obtenir l'acide sélénique à partir du séléniate de baryum d'appliquer la méthode de Lenher-Wechter (28).

Ces auteurs se basant sur le fait que le sulfate de baryum est moins soluble que le séléniate (1), admettent que la réaction réversible

$$SeO_4Ba + SO_4H_2 \rightleftarrows SO_4Ba + SeO_4H_2$$

doit s'effectuer totalement de gauche à droite, conformément à la loi de Berthollet, d'où leur procédé de préparation de l'acide sélénique à partir de séléniate de baryum et d'acide sulfurique.

J'ai essayé cette méthode, non pas comme un procédé de préparation d'acide sélénique, mais dans le but de récupération d'acide à partir des séléniates utilisés au cours de mes travaux. A 11, 910 g. de séléniate de baryum, lavé et séché, j'ai ajouté une solution diluée contenant 4,15 g. d'acide sulfurique (quantité légèrement inférieure à la quantité théorique de façon à n'avoir en solution que l'acide sélénique si la réaction est totale). J'ai filtré le précipité et sur une portion aliquote de filtrat j'ai dosé l'acide sélénique.

Quantité d'acide sélénique dosée : 4,926 g.

Quantité d'acide sélénique théoriquement libérée : 6,17 g.

Rendement : 80 %.

La réaction n'est donc pas totale et le rendement pas excellent. Celui-ci pourrait être relevé en ajoutant l'acide sulfurique en quantité supérieure à la dose théorique. Mais on obtiendrait dans ce cas une solution renfermant à la fois des acides sélénique et sulfurique qu'il serait à peu près impossible de séparer.

Les procédés de préparation 1 et 2 de l'acide sélénique permettent d'obtenir directement cet acide c'est pourquoi je les ai essayés d'emblée.

La méthode au perhydrol paraît la plus simple « a priori » : chauffage à reflux pendant 2 heures de 50 cm^3 de solution d'eau oxygénée à 30 pour 100 et de 1 g. d'anhydride sélénieux. Le rendement serait de l'ordre de 90 %. Plusieurs raisons m'ont fait abandonner cette méthode.

(1) Solubilité de SO_4Ba : 0,0002 g. Solubilité de SeO_4Ba : 0,007 g. p. 100.

1) En opérant sur des quantités notables de produit (100 g. de SeO_2 environ) le volume de solution à utiliser très élevé (5.000 cm^3) nécessite un récipient de volume double. De plus dans ces conditions le rendement d'oxydation ne dépasse pas 50 %.

2) Le perhydrol est souvent stabilisé par divers acides, en particulier par l'acide sulfurique. On risque par conséquent d'ajouter à l'acide sélénique formé des quantités notables d'acide sulfurique (vu la grande quantité de perhydrol mise en jeu) qu'il serait impossible à séparer par la suite de l'acide sélénique.

En définitive, je me suis reporté sur la méthode Meyer-Moldenhauer (30), en modifiant cependant la première phase de l'oxydation. Alors que ces auteurs oxydent le sélénium en acide sélénieux par chauffage au bain-marie avec l'acide nitrique, j'ai préféré oxyder le sélénium par chauffage dans un long tube de verre pyrex parcouru par un courant d'oxygène. Le sélénium brule avec une belle flamme bleue et l'anhydride sélénieux se sublime et va se condenser, très pur, sur les parois froides du tube sous forme de fines aiguilles blanches. De cette façon on se débarrasse des impuretés du sélénium (qui de l'autre manière passent en solution nitrique) dont le taux de pureté dans le commerce n'est jamais supérieur à 98-99 %.

L'anhydride sélénieux est alors mis en solution aqueuse et additionné d'acide chlorique obtenu par mélange d'acide sulfurique et chlorate de baryum en léger excès. On chauffe au bain-marie, du chlore se dégage en même temps que se précipite une faible quantité de séléniate de baryum. On filtre sur amiante, et concentre sous pression réduite (50 mm de mercure) en évitant de dépasser 150° C. On obtient un liquide visqueux titrant environ 95 % d'acide sélénique et renfermant comme impuretés solubles des dérivés chlorés et du séléniate de baryum. Pour le purifier on l'étend de deux à trois fois son volume d'eau distillée. (Comme pour l'acide sulfurique, cette dilution s'accompagne d'une élévation de température). Le séléniate de baryum insoluble dans l'acide dilué précipite. On laisse déposer 24 H, filtre et concentre à nouveau par chauffage au bain d'huile, à tempé-

rature inférieure à 150° C et sous pression réduite. On peut, en refroidissant fortement la solution visqueuse, obtenir le mono hydrate : SeO_4H_2, OH_2 cristallisé, très pur.

Le rendement de cette méthode excellente est de 90-92 %.

b) *Séléniate d'Aluminium*

J'ai préparé tout d'abord l'hydrate d'aluminium par précipitation, au moyen d'ammoniaque, d'une solution concentrée de sulfate d'aluminium. Le précipité a été lavé à l'eau distillée et essoré à plusieurs reprises jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus la réaction des sulfates.

J'ai ensuite dissout ce gel, essoré au maximum, dans une solution à 50 pour 100 d'acide sélénique. Les proportions étaient calculées pour que l'acide sélénique soit en léger excès de façon à éviter l'hydrolyse et la formation de sels basiques au cours de la concentration.

Par refroidissement la solution, très concentrée, s'est prise en masse rendant impossible l'essorage des cristaux formés. Afin de pouvoir séparer les eaux mères des cristaux, j'ai cherché à obtenir la cristallisation à partir d'une solution plus diluée.

Ayant observé que ce sel très peu soluble à froid dans l'alcool fort était beaucoup plus soluble à chaud, et que, d'autre part, l'acide sélénique était miscible à l'alcool à toute température, j'ai utilisé l'alcool pour la purification et la cristallisation du séléniate d'aluminium.

J'ai ajouté à un volume d'alcool à 95 pour 100 bouillant sous réfrigérant à reflux, un volume égal de solution provenant de la dissolution de l'hydrate d'alumine dans l'acide sélénique. La solution, filtrée à chaud, laisse déposer par refroidissement des paillettes cristallines. Après 48 H de repos, le liquide surnageant est décanté et la bouillie cristalline essorée à la trompe.

Les eaux mères, contiennent en solution l'excès d'acide libre et de faibles quantités d'aluminium. Le précipité cristallin est rincé à l'alcool fort pour éliminer les dernières traces d'acide en excès, essoré à nouveau et séché à l'air libre entre deux plaques de porcelaine dégourdie.

Une certaine quantité de produit est portée à la tempé-

rature de 25° C jusqu'à ce que deux pesées successives à 24 heures d'intervalle, soient identiques. J'ai alors analysé le produit pour lequel j'ai obtenu les résultats suivants :

	Analyse I	Analyse II
Quantités pesées .	1,235 g.	1,584 g.
SeO_4	0,603 g.	0,7715 g.
O_3Al_2	0,142 g.	0,183 g.
$(SeO_4)_3Al_2$	0,678 g.	0,868 g.
Rapport $\frac{SeO_4}{O_3Al_2}$ ..	4,25	4,22

Les valeurs que j'ai obtenues pour le rapport $\frac{SeO_4}{O_3Al_2}$ se rapprochent de la valeur théorique qui est de 4,21 de sorte que le composé obtenu est bien le séléniate d'aluminium répondant à la formule : $(SeO_4)_3Al_2$, n OH_2. En effet, bien que l'on n'ait pas décrit d'hydrates de séléniate d'aluminium, ces analyses montrent que ce sel est fortement hydraté. Le calcul du rapport $\frac{(SeO_4)_3Al_3 \text{ hydraté}}{(SeO_4)_3Al_2 \text{ anhydre}}$ donne pour ces deux essais :

I : 1,840 et II : 1,825.

Ces chiffres sont voisins des valeurs théoriques calculées pour $(SeO_4)_3Al_2$, 22 OH_2 et $(SeO_4)_3Al_2$, 23 OH_2 qui sont resrespectivent 1,819 et 1,856.

Le degré d'hydration est donc compris entre 22 et 23 molécules d'eau. D'autres analyses n'ont pas donné de certitude plus grande, quand à la valeur à adopter (14) du fait de l'erreur expérimentale. J'ai pu cependant, grâce à des circonstances particulières, reprendre le dosage sur quelques cristaux bien formés et pencher, cette fois de façon plus certaine pour la valeur : 22 molécules d'eau. L'hydrate de séléniate d'aluminium obtenu à la température ordinaire répond très probablement à la formule $(SeO_4)_3Al_2$, 22 OH_2.

J'ai, en effet, réussi à obtenir de beaux cristaux de séléniate d'aluminium hydraté, mesurant de 7 à 8 mm de longueur sur 3 à 4 mm de largeur, en laissant mûrir plusieurs mois le dépôt cristallin au sein de la solution mère. Cet évé-

nement favorable m'a amené à étudier plus particulièrement ce composé et à le comparer à son homologue le sulfate d'aluminium.

Etude particulière des hydrates du séléniate d'aluminium

Les cristaux de $(SeO_4)_3Al_2$, 22 OH_2 sont des prismes orthorhombiques (Photo 2), de densité $D_{15} = 1{,}657$, fondant dans leur eau de cristallisation à 66° C.

L'hydrate à 22 molécules d'eau est stable à la température ordinaire. Cependant à l'air libre, et plus rapidement à la lumière qu'à l'obscurité, il se colore légèrement en rose. Cette coloration, d'ailleurs commune à tous les dérivés séléniques, provient de la mise en liberté de sélénium métalloïdique par réduction d'une très faible quantité de séléniate. Plongés dans le benzène pour la mesure de densité, ces cristaux ont perdu leur coloration par suite de la solubilité (non signalée) du sélénium dans le benzène.

Déshydratation

J'ai opéré à température constante, à intervalles de 10° pour les températures allant jusqu'à 150° C et de 25 en 25° au-dessus.

Une nacelle de silice, contenant 0,50 g. de sel hydraté était placée dans un four électrique, maintenu à une température constante à 1° près, et balayé par un courant d'air saturé de vapeur d'eau à la température de 20°. L'expérience était poursuivie à la température donnée jusqu'à poids constant de la nacelle. Des pesées intermédiaires à intervalles d'abord rapprochés puis espacés m'ont permis de tracer la courbe : Perte de poids en fonction du temps. Dans ces conditions opératoires une cassure dans la courbe, de même qu'un palier, traduisent l'existence d'un hydrate particulier.

La courbe ci-dessous (fig. 1) tracée en portant en abscisses le temps de chauffage et en ordonnées le nombre de molécules d'eau constituant l'hydrate, représente la déshydration du séléniate d'aluminium à des températures convenablement choisies.

On peut noter des paliers très nets pour les hydrates intermédiaires à 19, 16, 10 et 6 molécules d'eau.

A partir de 50° le séléniate cristallisé avec 22 molécules d'eau se déshydrate légèrement (2 % perte) pour aboutir à 60° à l'hydrate à 19 molécules d'eau.

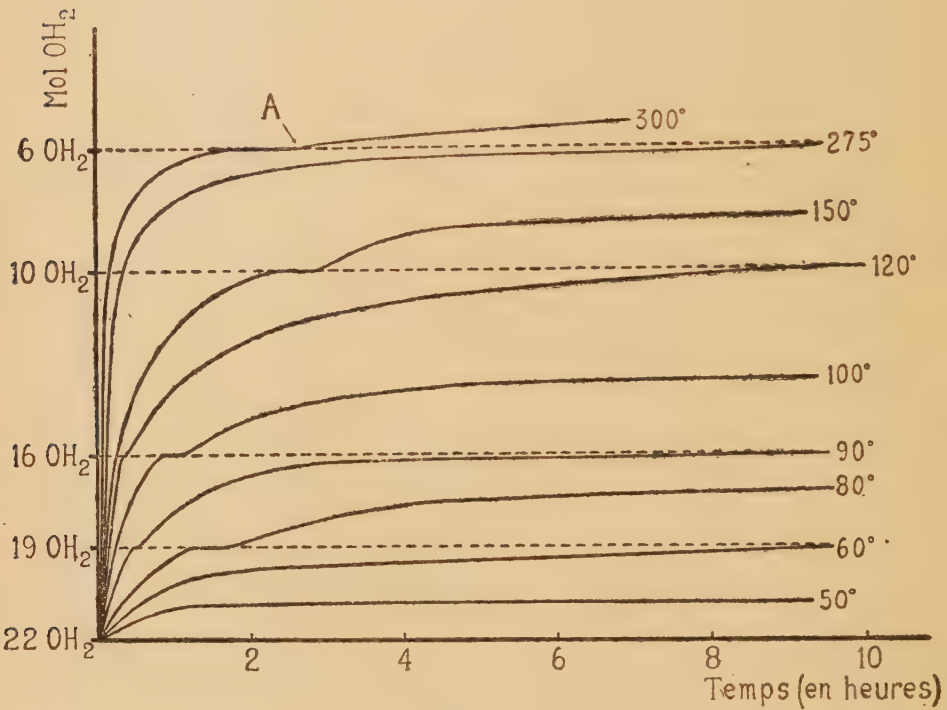


Fig. 1

On atteint l'hydrate à 16 molécules d'eau à 90° et celui à 10 molécules à 120°. Il faut alors atteindre 275° pour aboutir à l'hydrate à 6 molécules d'eau. A une température supérieure ce composé se déshydrate à son tour mais on observe conjointement une perte d'anhydride sélénieux résultant de la décomposition de l'ion sélénique (point A de la figure).

Krauss et Fricke (36) ont signalé pour le sulfate d'aluminium les hydrates à 27, 18, 16, 10 et 6 molécules d'eau ainsi que le sel anhydre. Le sel ordinaire est l'hydrate à 18 molécules d'eau (au lieu de 22 pour le séléniate) et il cristallise dans le système triclinique (Photo 1).

On n'observe d'analogie entre séléniate et sulfate d'aluminium que pour les composés les moins hydratés à 16, 10 et 6 molécules d'eau. Si l'on fait figurer sur un graphique comparatif les limites d'existence de ces deux sels, on s'aperçoit qu'elles ne sont pas communes pour les mêmes hydrates. Le séléniate d'aluminium est déshydraté moins rapidement que le sulfate. De plus sa stabilité est moins grande. Alors que le sulfate est obtenu anhydre à 340° C et ne commence à se décomposer qu'au dessus de 605°, nous avons vu que le séléniate se décomposait déjà à 275° et avant déshydratation complète.

C) *Séléniates Alcalins*

J'ai neutralisé à peu près exactement la solution à 90 % d'acide sélénique par une solution de soude, potasse ou ammoniaque avec comme indicateur externe, le bleu de bromothymol. De façon à éviter la formation possible de sels acides j'ai alcalinisé légèrement le milieu avec les carbonates alcalins correspondants.

Après filtration j'ai concentré à chaud les solutions et purifié le dépôt cristallin par plusieurs cristallisations successives. J'ai analysé chacun des produits et vérifié sa formule.

§ III. Dosages

A) Séléniates

J'ai surtout employé la vieille méthode de Petterson (37) modifiée par Gooch-Evans (38), reprise plus récemment par R. Dolique (11). Le séléniate oxyde l'acide chlorhydrique concentré en libérant du chlore que l'on dose par tirage volumétrique de l'iode libéré à partir d'une solution d'iodure de potassium à 10 %.

On peut également précipiter le sélénium métalloïdique par barbotage d'anhydrique sulfureux dans les solutions provenant de la réduction du séléniate par l'acide chlorhydrique. On recueille, lave et pèse le précipité de sélénium séché à

110°. Je n'ai utilisé cette deuxième méthode (conjointement avec la première) que pour vérifier la pureté des séléniates obtenus, en particulier l'absence de sélénites.

B) Sulfates

Par pesée du précipité de sulfate de baryum.

A-B)

Dans une solution renfermant à la fois séléniates et sulfates, j'ai précipité l'ensemble SeO_4Ba et SO_4Ba que j'ai lavé et recueilli sur creuset de Gooch taré. Après dessication à 110° on pèse. J'ai d'autre part déterminé la proportion de séléniate dans le précipité soit par dosage direct sur le précipité en opérant comme pour un séléniate soluble, soit par dosage sur une partie aliquote de solution. Les résultats sont concordants car la solubilité du séléniate de baryum bien que plus élevée que celle du sulfate, est malgré tout assez faible (0,007 g. pour 100 g. d'eau, 12).

C) Aluminium

Le dosage classique de l'aluminium par pesée d'alumine O_3Al_2 était beaucoup trop long à effectuer, compte tenu du grand nombre de déterminations que j'avais à effectuer.

Le dosage acidimétrique, beaucoup plus rapide à réaliser me convenait davantage. Britton(39) l'avait déjà utilisé pour l'étude du système ternaire: $OH_2 — (SO_4)_3Al_2 — SO_4K_2$. Il titrait l'acidité de la solution renfermant le sulfate d'aluminium par la soude décinormale en présence de phénol-phtaléine jusqu'à virage.

Dans ces conditions opératoires, la fin du virage est difficile à saisir. Selon que l'on arrête le dosage dès l'obtention de la première teinte rose, ou lorsque cette teinte est stable les écarts sont de l'ordre de 10 à 15 pour 100. J'ai modifié la technique du dosage en opérant par retour. Je verse un excès connu de solution de soude décinormale dans la liqueur à titrer et je porte à ébullition pour hâter l'hydrolyse. Après refroidissement je titre l'excès de soude par la solution décinormale d'acide sulfurique en présence de phénol-phtaléine. La décoloration est très nette et sensible à la goutte.

Pour mettre au point et vérifier cette technique j'ai utilisé comme sel pur d'aluminium l'alun de potassium recristallisé. Il offre sur les autres sels d'aluminium, l'avantage d'être bien cristallisé. De plus la proportion d'aluminium dans la molécule étant relativement faible la précision sur la pesée est meilleure.

	I	II
Prise d'essai d'alun de potassium ..	0,2498 g.	0,1368 g.
Quantité théorique de sulfate d'aluminium	0,0901 g.	0,0492 g.
Quantité trouvée de sulfate d'aluminium	0,0905 g.	0,0484 g.
Approximation	0,4% en +	1% en —

J'ai essayé d'opérer en présence d'indicateurs autres que la phénol-phtaléine (Rouge de méthyle, hélianthine) les résultats étaient moins concordants.

Tout récemment S. Lacroix (40) déduisait d'une étude extrêmement poussée de la variation du pH des solutions de sels d'aluminium en fonction de l'alcalinisation par la soude titrée, une méthode acidimétrique de dosage des sels d'aluminium précise et rapide.

Je n'ai évidemment pas pu utiliser cette méthode acidimétrique de dosage de l'aluminium dans l'étude du système OH_2-$(SO_4)_3Al_2$-SO_4H_2. J'ai opéré par pesée classique d'alumine et dosé d'autre part l'acidité totale. Pour connaître la quantité d'acide sulfurique libre il suffisait de calculer la part d'acidité due au sel d'aluminium et de la retrancher du résultat global.

La solubilité du sulfate d'aluminium dans l'acide sulfurique concentré étant extrêmement faible, j'ai du utiliser une micro-méthode pour le dosage de l'aluminium. J'ai choisi, pour sa simplicité, celle de M. Mousseron et E. Treilles (41). Elle consiste à précipiter, dans un tube à centrifugation le phosphate d'aluminium en présence d'acétate de sodium. Le précipité est ensuite transformé en phosphomolybdate d'ammonium sur lequel on détermine, après lavage, l'ammonium par la méthode de Parnass-Wagner.

D) Alcalins

Dans certains cas pour obtenir plus de précision (points doubles ou triples) j'ai recouru au dosage d'un élément alcalin lorsque la méthode de détermination est suffisamment rapide et précise à la fois.

C'est ainsi que pour le *sodium* j'ai utilisé la méthode de Kahane (42) par pesée de l'acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium, recueilli sur un creuset de Gooch taré, puis séché à l'étuve à 110°.

Pour l'*ammonium* j'ai distillé la solution après alcalinisation à la soude et recueilli les vapeurs ammoniacales dans un excès connu d'acide sulfurique. On titre l'acide en excès par une solution alcaline en présence de rouge de méthyle.

CHAPITRE DEUXIÈME

ÉTUDE A 20° C DU SYSTÈME TERNAIRE : $OH_2 — (SO_4)_3Al_2 — SO_4H_2$

On peut considérer les aluns, en général, comme les sels alcalins du sulfate mono acide d'aluminum de formule : $(SO_4)_3Al_2$, SO_4H_2, n OH_2. L'étude du système ternaire pouvant mettre en évidence un tel composé présentait un intérêt. Un autre intérêt était celui d'examiner l'action déshydratante de l'acide sulfurique sur les hydrates du sulfate d'aluminium.

a) Système binaire $OH_2 — (SO_4)_3Al_2$

La solubilité dans l'eau du sulfate d'aluminium a fait l'objet de nombreuses déterminations entre 0° et 40°. Voici quelques valeurs obtenues par différents auteurs à des températures avoisinant 20°.

Auteurs.	Gravier (44)		Dobbins Byrd (45)	Dobbins (46) Addleston	Hill-Kaplan (47)	Britton (39)	Wirth (48)
Temp. ..	18°	20°	25°	20° (Int)	25°	25°	25°
Sol.	26,21	26,70	29,29	30,5	27,39	27,60	27,82

Comme le montre le tableau ci-dessus, les écarts entre les différents auteurs sont assez larges. Les valeurs, interpolées pour 20°, de Gravier et Dobbins-Addleston sont res-

pectivement 26,70 et 30,5 encadrant ainsi la valeur de 27,90 que j'ai moi-même obtenue.

Ces divergences sont en premier lieu dues au taux de pureté du sel qu'il est difficile d'obtenir cristallisé, et aussi mais à un degré moindre, aux procédés de dosage.

b) Système ternaire

1) *Travaux antérieurs*

E. Baud (49) a obtenu par chauffage d'alumine dans l'acide sulfurique à 75 pour 100, un composé qu'il a isolé après lavage à l'acétone puis à l'éther. Il attribua au corps ainsi isolé la formule $(SO_4)_3Al_2$. SO_4H_2. 3 OH_2, analogue à celle trouvée par Recoura (50) pour le sulfate acide de fer (Fe^{+++}).

Baud observa d'autre part une forte solubilité du sulfate d'aluminium ordinaire [$(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2] dans l'acide sulfurique concentré (sans toutefois la chiffrer). Cette solubilité diminuerait à chaud dans de fortes proportions car un léger chauffage suffisait à faire prendre en masse tout l'ensemble. Le corps ainsi obtenu était lavé, comme précédemment à l'acétone puis à l'éther. L'analyse lui permit d'attribuer à ce composé la même formule que précédemment, à l'eau de cristallisation près (*sic*).

Un peu plus tard Wirth (48) étudia de façon plus complète la solubilité de sulfate d'aluminium hydraté dans l'acide sulfurique à la température de 25° C.

Il observa tout d'abord une élévation de la solubilité du sulfate d'aluminium (maximum de solubilité dans l'acide à 5,23 %). La solubilité diminuait ensuite rapidement au fur et à mesure que le titre en acide sulfurique s'élevait; elle passait par un minimum pour l'acide à 52,25 %, pour croître à nouveau jusqu'au titre de 73,64 % en acide. Cette valeur de la solubilité du sulfate d'aluminium est très faible (2,915 g. de $(SO_4)_3Al_2$ pour 100 g. de solution) contrairement à ce qu'affirmait Baud. Wirth observa la prise en masse d'une solution obtenue à chaud et refroidie non seulement par élévation de la température mais aussi par une agitation énergique.

Wirth admettait que la portion descendante de la courbe

correspondait au sulfate ordinaire d'aluminium hydraté : $(SO)_4)_3Al_2$, 18 OH_2, et qu'aux fortes concentrations en acide sulfurique, il s'était formé le sulfate mono acide d'aluminium.

Silberberger (51) signale l'existence d'autres sels acides répondant aux formules : $(SO_4)_3Al_2$, 2 SO_4H_2, 10 OH_2 et $(SO_4)_3Al_2$, 3 SO_4H_2, 7 OH_2.

Plus récemment (1939) K. Funaki (52) reprenait à 25° l'étude du même système ternaire. Il ne m'a pas été possible de consulter directement cet article, paru dans une revue japonaise, mais d'après le compte rendu bibliographique paru dans « Chemical Zentralblatt » (1), cet auteur aurait mis en évidence un sel acide encore plus riche en acide sulfurique : $(SO_4)_3Al_2$, 5 SO_4H_2.

2) *Résultats obtenus*

L'isotherme 20° C que j'ai obtenue est très complexe; elle ne comprend pas moins de cinq branches séparées par quatre points « deux-sels » (fig. 2).

La branche AB de l'isotherme montre une décroissance rapide, presque linéaire, de la solubilité du sulfate d'aluminium lorsque s'élève la teneur en acide sulfurique de la solution. Le point B a pour coordonnée: $(SO_4)_3Al_2 = 2{,}63$ et $SO_4H_2 = 40{,}32$).

Pour tous les points de cette branche les droites « solution-ensemble » et « solution-reste » convergent vers le point figuratif du sel hydraté $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2. La portion AB de la courbe correspond donc à cet hydrate.

A partir du point B la solubilité du sulfate décroit moins rapidement, pour atteindre cependant au point C une valeur très faible [$(SO_4)_3Al_2$: 0,62, SO_4H_2 : 53,51). La direction des droites « solution-reste » montre que cette branche BC de l'isotherme est relative à l'hydrate inférieur du précédent : $(SO_4)_3Al_2$, 16 OH_2.

Le point B représente la solution constante entre les deux hydrates à 18 et 16 molécules d'eau.

Du point C au point D, de coordonnées: $(SO_4)_3Al_2 = 0{,}85$ g. et $SO_4K_2 = 71{,}05$ g., la courbe traduit une solubilité très

(1) t. 112, 1941, p. 1431.

faible du composé (valeur minimum 0,16 g. p. 100) que les droites « solution-reste » indiquent être l'hydrate à 10 molécules d'eau du sulfate d'aluminium. Le point C figure donc la solution constante entre $(SO_4)_3Al_2$, 16 OH_2 et $(SO_4)_3Al_2$, 10 OH_2.

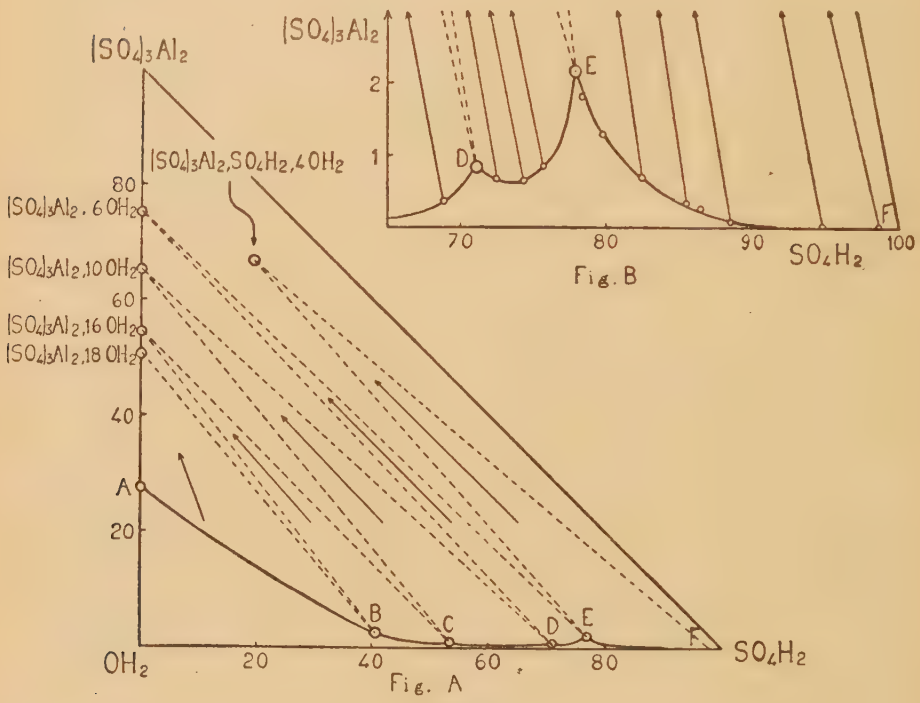


Fig. 2

C'est à partir de telles concentrations en acide sulfurique, que l'obtention de restes suffisamment débarassés de solution a été difficile et que j'ai pensé les rincer à l'acétone anhydre (1). Comme le montre le diagramme les deux points représentant les deux restes sont bien alignés avec le point figuratif de la solution.

A partir du point D la solubilité du sulfate augmente légèrement jusqu'au point E de coordonnées: $(SO_4)_3Al_2 = 2{,}19$ et $SO_4H_2 = 77{,}53$ g. Cette portion de courbe DE, relativement réduite, correspond au dernier hydrate à 6 molécules d'eau.

Lorsqu'on s'éloigne du point E vers F on voit une nou-

(1) Voir plus haut, page 15.

velle diminution de la solubilité du sulfate d'aluminium au fur et à mesure que la concentration en acide sulfurique augmente; très faible dans l'acide à 85 pour 100 elle devient pratiquement nulle au-dessus de 92 pour cent (1).

L'étude de cette région du diagramme a été particulièrement délicate en raison des difficultés expérimentales rencontrées.

Il a fallu d'abord soustraire les ensembles, avides d'eau, à l'humidité atmosphérique ce qui m'a conduit à utiliser des flacons bouchés hermétiquement au lieu des éprouvettes ordinaires.

De plus la réalisation des ensembles aboutissant finalement à une solution de concentration en acide sulfurique supérieur à 85 pour 100 ne pouvait se faire de la même façon que pour les solutions moins acides. Pour les solutions peu acides les ensembles étaient réalisés à partir de sulfate d'aluminium à 18 molécules d'eau, d'acide sulfurique pur de densité D = 1,83, et d'eau le cas échéant. Le sulfate mis en contact avec la quantité calculée d'eau se dissout, en totalité ou en partie selon leur proportions relatives, l'acide n'étant ajouté qu'en dernier lieu. La dilution de l'acide concentré s'accompagne d'une élévation de température à la faveur de laquelle la dissolution du sulfate se complète. L'ensemble est alors plongé dans le thermostat et soumis à une agitation continue, pendant plusieurs jours.

Pour atteindre dans la solution un taux en acide sulfurique supérieur à 85 pour 100 deux procédés pouvaient être employés : soit utiliser le sulfate d'aluminium déshydraté, soit de recourir à un acide sulfurique fumant.

Ces deux méthodes permettant cependant d'obtenir des ensembles identiques ont abouti finalement à des résultats différents.

Le mélange d'acide sulfurique concentré et de sulfate d'aluminium partiellement déshydraté (2) s'effectue sans

(1) Pour des prises d'essais de l'ordre de 4 à 5 g. de solution, je n'ai obtenu aucune précipitation de phosphate d'aluminium en utilisant la micro-méthode de Mousseron - Mlle Treilles (41).

(2) J'ai évité de pousser la déshydratation trop loin de crainte d'obtenir un début de décomposition du sulfate.

élévation notable de température. De tels ensembles, après 2 et même 4 semaines d'agitation ininterrompue ont montré à l'analyse : une solution sulfurique ne contenant que très peu ou pas du tout d'aluminium et une phase solide constituée par l'hydrate à 6 molécules d'eau du sulfate d'aluminium (convergence des droites « solution-ensemble-reste » vers le point représentatif de cet hydrate).

J'ai d'autre part réalisé d'autres ensembles à partir de l'hydrate à 18 molécules d'eau et d'oléum en proportions convenables. Les ensembles contenant une forte proportion de sulfate d'aluminium (10 pour 100 de sel anhydre) ont donné, après 30 jours d'agitation une masse visqueuse nécessitant pour se séparer en deux phases, solide et liquide, une centrifugation à 6.000 tours-minutes pendant 3/4 d'heure au moins.

La convergence des droites « solution-ensemble-reste » permet d'attribuer au solide la composition : $(SO_4)_3Al_2$, 6 OH_2. L'action de l'oléum sur l'hydrate s'est donc bornée, ici encore, à une déshydratation partielle Pour des ensembles moins riches en sulfate d'aluminium (5 pour 100 seulement) l'action de l'oléum s'est manifestée de façon plus profonde à la faveur de l'élévation de température initiale. En effet les droites « solution-reste » viennent se couper à l'intérieur du diagramme et non plus comme précédemment sur le côté OH_2 — $(SO_4)_3Al_2$ du triangle. Le point ainsi défini correspond à un sulfate acide d'aluminium hydraté de formule: $(SO_4)_3Al_2$, SO_4H_2, 4 OH_2. Un tel composé avait été signalé par E. Baud (49) avec cependant un degré d'hydratation légèrement différent (3 molécules d'eau au lieu de 4).

Pour des concentrations élevées en acide sulfurique le système manifeste une très grande inertie que ne peut vaincre une agitation constante pendant un mois. Seule une élévation de température, à condition encore que la proportion de sulfate d'aluminium soit assez faible, peut faire réagir le système pour aboutir au sel acide: $(SO_4)_3Al_2$, SO_4H_2, 4 OH_2. Celui-ci assez soluble à chaud précipite rapidement lorsqu'il est plongé dans le thermostat. (Wirth avait déjà noté la prise en masse de la solution par refroidissement). J'ai cependant observé un cas de faux équilibre persistant malgré

une agitation continue de 7 jours et qui n'a cessé que lors d'un prélèvement en vue d'une analyse.

La portion EF de l'isotherme est donc relative à ce sel acide. On voit ainsi que sa solubilité n'est pas congruente.

En effet la droite joignant son point figuratif au sommet OH_2 du triangle, coupe la branche AB de la courbe de solubilité relative au $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2. La mise en solution en vue de l'analyse des restes isolés, donne des solutions qui restent assez longtemps opalescentes, alors que pour les restes représentant des hydrates inférieurs, la solution d'abord trouble s'éclaircissait rapidement.

L'étude de ce système ternaire poussée jusqu'à la concentration 98,7 p. 100 en acide sulfurique (pt F) m'a ainsi permis de retrouver tous les hydrates du sulfate d'aluminium à 18, 16, 10 et 6 molécules d'eau signalés par Krauss et Fricke (33) en utilisant la méthode thermique (seul le dérivé anhydre n'a pas été retrouvé). Les deux méthodes aboutissent aux mêmes résultats.

J'ai également obtenu le sulfate mono acide d'aluminium de Baud et Wirth sans avoir pu mettre en évidence de sels plus acides, comme ceux de Silberberger à 2 et 3 SO_4H_2 pour 1 SO_4H_2 et à plus forte raison celui de 5 SO_4H_2 pour 1 $(SO_4)_3Al_2$ de K. Funaki. Etant donné que le sel mono-acide $(SO_4)_3Al_2$, SO_4H_2, 4 OH_2 ne se forme qu'à partir d'une concentration en acide sulfurique très élevée (70 %) il est normal que les composés « super acides » à 2, 3 et surtout 5 SO_4H_2 pour 1 $(SO_4)_3Al_2$ ne puissent se retrouver dans ce système, à la température de 20° tout au moins, et pour une concentration en acide inférieure à 98,7 %. La concordance de mes résultats avec ceux de Wirth, me permet de suspecter les travaux de l'auteur japonais.

Comme données pratiques cette étude montre que l'obtention du sulfate d'aluminium ordinaire à 18 molécules d'eau, peut se réaliser à partir d'une solution légèrement acide et en essorant suffisamment le dépôt cristallin. Un lavage avec un liquide neutre tel que l'acétone, qui élimine l'excès d'acide sans solubiliser le sulfate doit permettre d'obtenir un composé très pur.

La préparation des hydrates inférieurs à 16, 10 et 6 molécules d'eau peut être envisagée, en théorie tout au moins, à

partir du sel ordinaire à 18 molécules d'eau en adjoignant des quantités croissantes d'acide sulfurique. Le procédé n'est cependant pas recommandable en pratique à 20°, car la forte proportion d'acide nécessaire à les obtenir rend le milieu trop visqueux pour pouvoir essorer suffisamment les cristaux. Il est probable qu'à une température plus élevée, ces mêmes composés seraient obtenus pour des concentrations en acide moins élevées, et par conséquent plus faciles à isoler.

CHAPITRE TROISIÈME

ÉTUDE A 20° DU SYSTÈME QUATERNAIRE : $(SeO_4)_3Al_2 + 3\ SO_4Na_2 \rightleftarrows (SO_4)_3Al_2 + 3\ SeO_4Na_2$

L'étude d'un système quaternaire en solution aqueuse nécessite l'étude préalable de quatre systèmes ternaires initiaux qui sont ici :

1) $OH_2 — (SeO_4)_3Al_2 — SeO_4Na_2$;
2) $OH_2 — SeO_4Na_2 — SO_4Na_2$;
3) $OH_2 — (SO_4)_3Al_2 — SO_4Na_2$;
4) $OH_2 — (SeO_4)_3Al_2 — (SO_4)_3Al_2$.

La représentation d'un système quaternaire peut se faire au moyen d'un diagramme carré. Les quatre systèmes ternaires précédents se situent sur chacun des côtés du carré, mettant en évidence (lorsqu'ils existent) les points « deux-sels » rencontrés.

L'intérieur du carré représente le système quaternaire proprement dit. En préparant des ensembles avec l'eau et deux composés figurant sur deux sommets opposés du carré on réalise en réalité deux systèmes quaternaires particuliers que l'on peut cependant représenter comme deux systèmes ternaires. Ces deux systèmes quaternaires particuliers qui sont :

$OH_2 — (SeO_4)_3Al_2 — SO_4Na_2$ et $OH_2 — (SO_4)_3Al_2 — SeO_4Na_2$

se placent sur les deux diagonales du carré et représentent deux sections quaternaires de la représentation d'ensemble.

La position des points « deux-sels » sur ces diagonales donne une première idée sur l'ensemble du phénomène.

Pour préciser davantage le diagramme, à partir des points « deux-sels » situés sur le périmètre du carré, on détermine par adjonction progressive d'un quatrième élément, une suite de points qui se situent sur une courbe séparant deux nappes d'espèces cristallines différentes. Le point de rencontre de deux courbes traduit un équilibre entre trois phases cristallisés, c'est un point « trois-sels ». En opérant de proche en proche au moyen « d'ensembles » convenablement choisis à partir de chacun des points deux sels, on arrive à tracer le diagramme plan, représentatif du système quaternaire en faisant abstraction de l'eau.

Pour tenir compte de ce dernier élément on porte sur une verticale à chacun des points déterminés sur la figure plane, le nombre de molécules d'eau nécessaires pour dissoudre une molécule totale des sels. Le système est alors figuré par un solide à trois dimensions dont on peut voir une représentation plane assez exacte en faisant figurer les lignes « isohudores » ou lignes d'égal niveau d'eau.

I. Système ternaire: $OH_2 — (SeO_4)_3Al_2 — SeO_4Na_2$

a) *Systèmes binaires*

1) Solubilité de $(SeO_4)_3Al_2$. — La bibliographie ne donne aucune valeur particulière pour la solubilité du séléniate qui est simplement considéré comme « soluble ». La valeur que j'ai obtenue est à 20° C: 27,35 g. pour 100 g. de solution. L'action de la température est notable car à 0° C la solubilité est de 21,26 g. pour 100 g. de solution.

2) Solubilité de SeO_4Na_2. — Pour le séléniate de sodium de nombreuses valeurs de solubilité ont été données par Meyer et Aulich (50) entre 0° et 372° C (mesures sous pression).

Température	25°,2	15°	(20° interpolés
Solubilité (en g. p. 100 sol.).	36,91	25,01	30,50

Notre chiffre est: 28.60 g. pour 100 g. de solution; assez éloigné de ceux des auteurs précédents.

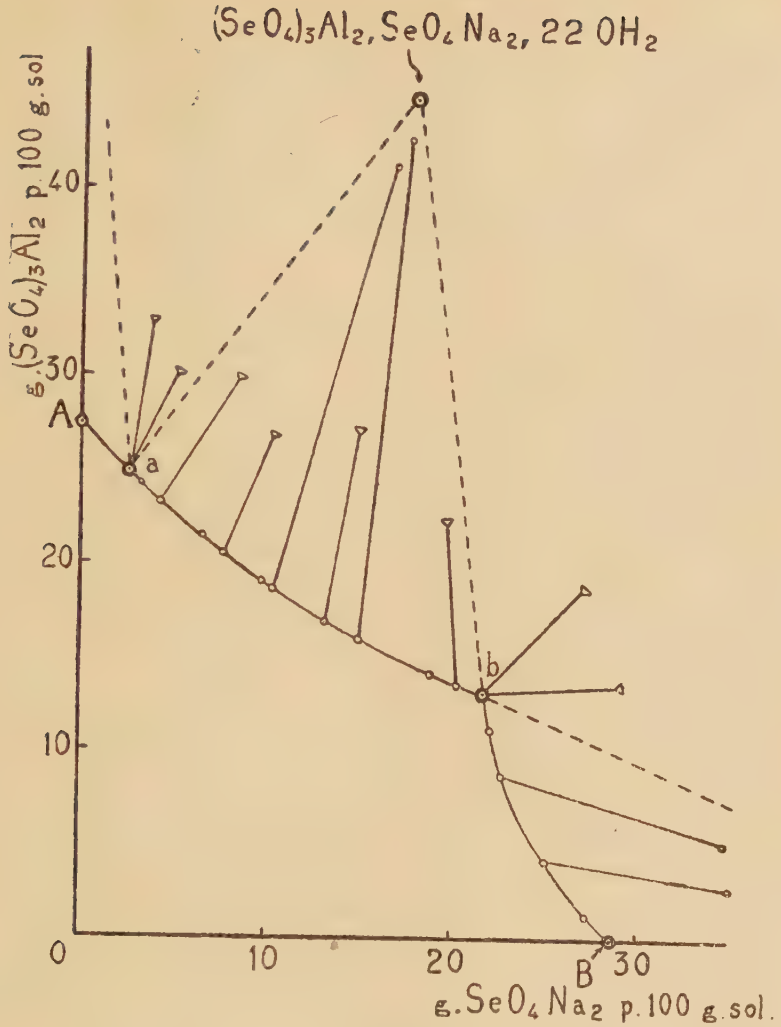


Fig. 3

b) *Système ternaire*

Les recherches dans ce système sont réduites à des constatations d'ordre qualitatif. Fabre (7) signale simplement, par mélange d'une solution de séléniate d'aluminium avec une solution de divers séléniates, dont le séléniate de sodium, l'obtention d'octaèdres réguliers incolores d'aluns séléniques parmi lesquels l'alun de sodium: $(SeO_4)_3Al_2$, SeO_4Na_2, 24 OH_2.

L'isotherme que j'ai obtenue (fig. 3) présente trois branches. Les deux extrêmes, Aa et bB, correspondent aux deux sels initiaux respectivement: $(SeO_4)_3Al_2$, 22 OH_2 et SeO_4Na_2, 10 OH_2. La branche intermédiaire, ab, correspond à un sel double. En effet, les droites « solution-ensemble » et « solution-reste » sont convergentes. Le point de convergence se situe sur la droite partant du sommet OH_2 et correspond à des compositions équimoléculaires entre les deux sels.

Le degré d'hydratation du sel double, difficile à préciser avec le diagramme seul, parait cependant inférieur à 24 molécules d'eau. Ce sel double ne serait donc pas l'alun.

Un rapide examen au microscope polarisant des cristaux déposés dans les éprouvettes montre des cristaux d'apparence cubique. Cependant un examen plus attentif permet d'observer que les angles plans de ces cristaux diffèrent de 90° de 3 à 4°. De plus le cristal n'est pas isotrope, comme le serait un cristal cubique. Examiné en lumière parallèle, il présente en effet une extinction droite. On peut enfin noter une troncature sur deux arêtes symétriques seulement.

Tous ces caractères suffisent pour affirmer que ces cristaux n'appartiennent pas au système cubique, caractéristique des aluns, mais plutôt au système orthorhombique.

J'ai alors mis à cristalliser lentement une solution renfermant en proportions équi-moléculaires $(SeO_4)_3Al_2$ et SeO_4Na_2. J'ai pu obtenir dans ces conditions des cristaux bien formés de plus de 1 cm. de longueur (photo 3). Sur certains le caractère pseudo cubique a même disparu par suite du développement des troncatures sur deux arêtes symétriques. Il est enfin possible sur ces macro-cristaux de déterminer l'angle formé par l'arête du prisme et les deux bases qui est de: 43°.

De plus l'analyse de ces échantillons m'a permis de fixer à 22 molécules d'eau le degré d'hydratation de ce sel double qui répond à la formule $(SeO_4)_3Al_2$, SeO_4Na_2, 22 OH_2. Ce n'est donc pas l'alun sélénique de sodium signalé par Fabre.

Si les conclusions de cet auteur sont erronées, il convient également de suspecter son procédé d'obtention. En effet, si l'on considère l'isotherme on voit que la branche relative au sel double se trouve toute entière au-dessus de la ligne qui joint les points A et B figurant les solutions saturées

des deux sels initiaux. Le mélange des deux solutions saturées de ces deux sels ne peut donc que donner des ensembles non saturés en ce sel double. Celui-ci ne pourrait cristalliser qu'après concentration de la solution par évaporation isotherme.

Continuant l'étude de ce composé nouveau j'ai déterminé sa densité qui est: $D_{15} = 2{,}645$.

II. Système ternaire: $OH_2 — SeO_4Na_2 — SO_4Na_2$

a) *Système binaire:* $OH_2 — SO_4Na_2$

La valeur que j'ai obtenue pour la solubilité de SO_4Na_2 à 20° est de 16,22 g. pour 100 g. de solution en excellent accord avec celle de A. Chrétien (54) qui trouve 16,18 g.

b) *Système ternaire*

Les deux sels de sodium, séléniate et sulfate, pouvant exister à 20° C en présence d'eau sont les décahydrates. Tous deux sont bien connus, ils cristallisent en prismes monocliniques, leurs paramètres sont très voisins et ils sont considérés comme isomorphes [Mitscherlich (55)].

Cependant l'étude que j'ai faite de ce système ternaire ne confirme pas ces conclusions un peu trop hativement déduites de ces similitudes. Il se forme bien entre les deux décahydrates des cristaux mixtes mais la série n'est pas continue.

L'isotherme (fig. 4) présente en effet deux branches; la plus importante cC correspond à une série de cristaux mixtes dont la composition est toujours plus riche en SO_4Na_2 que celle de la solution à partir de laquelle ils se forment. C'est ce que montre l'inclinaison des droites « solution-ensemble ».

La deuxième branche de l'isotherme Bc, moins développée, correspond à des solutions en équilibre seulement avec le séléniate de sodium hydraté. Les droites « solution-ensemble » convergent en effet vers le point représentatif de SeO_4Na_2, 10 OH_2.

Le point « c » représente la solution constante saturée en SeO_4Na_2, 10 OH_2 et en cristaux mixtes de SeO_4Na_2, 10 OH_2

et SO_4Na_2, 10 OH_2; ses coordonnées sont SeO_4Na_2 20,89 et SO_4Na_2 8,35 g.

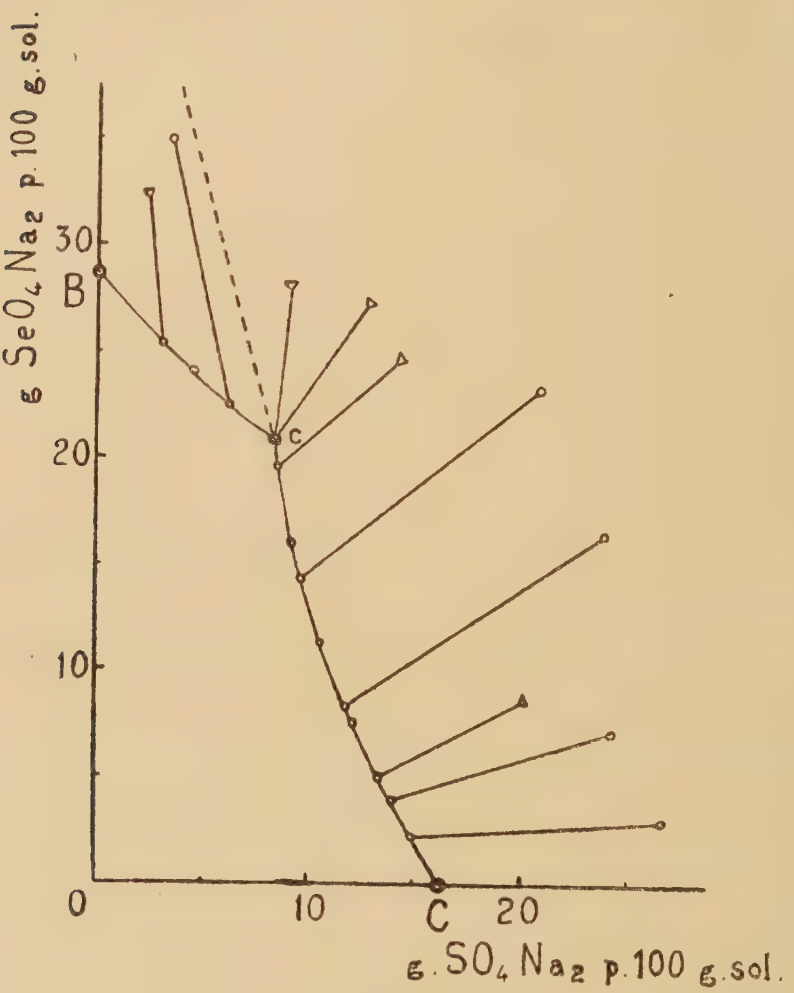


Fig. 4

III. Système ternaire: OH_2 — $(SO_4)_3Al_2$ — SO_4Na_2

1) *Travaux antérieurs*

L'alun de sodium a donné lieu à de nombreuses recherches et controverses de la part des chercheurs. Découvert

en 1815 par Gehlen (56) puis confirmé l'année suivante par Zellner (57). Son existence niée par Oswald fut enfin reconnue définitivement et Augé (58), puis Smith (59), Wadmore (60), Leffman et Strock (61) l'étudièrent successivement.

Il faut arriver en 1931 pour avoir une étude complète du système ternaire à 25° [Dobbins et Byrd (45)]. Ces deux auteurs obtiennent une isotherme à trois branches dont l'intermédiaire correspond au sel double : $(SO_4)_3Al_2$, SO_4Na_2 24 OH_2, l'alun de sodium.

Mousseron et Gravier (43) étudièrent en 1932 les limites d'existence de l'alun de sodium par des examens dilatométriques, par des mesures de densité, de viscosité et par l'étude de la variation de composition des solutions saturées à diverses températures. De toutes ces expériences, ils conclurent que l'alun de sodium n'existe qu'entre les limites étroites de température, de 11° à 39° C. Des trois isothermes de solubilité réalisées à 0°, 18° et 42°, seule l'isotherme 18° montrait l'existence d'un sel double. Ce domaine étroit d'existence expliquerait les échecs rencontrés par divers auteurs lors de tentatives de préparation de l'alun de sodium.

Dobbins et Addleston (46) reprirent en 1937 l'étude de ce système ternaire à 0°, 30°, 40°. L'isotherme 0° présente seulement deux branches correspondant aux deux sels hydrates initiaux :

$$(SO_4)_3Al_2,\ 18\ OH_2 \quad \text{et} \quad SO_4Na_2,\ 10\ OH_2.$$

A 30° figure une nouvelle branche, entre les deux autres, relative à l'alun de sodium.

A 42° l'isotherme a également trois branches relatives à $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2, l'alun de sodium et SO_4Na_2 anhydre car la température de transition SO_4Na_2, 10 OH_2 — SO_4Na_2 est dépassée (transition à 32°,18). Les auteurs reconnaissent cependant que l'hydrolyse du sulfate d'aluminium à cette température rend l'analyse des restes difficile. Confirmant la limite inférieure de température annoncée par Mousseron-Gravier, ces auteurs nient par contre l'existence d'une limite supérieure de température. Malgré les difficultés expérimentales signalées à 42° les auteurs américains n'ont pas confirmé leurs conclusions par un examen au microscope des cristaux déposés.

Pour éviter l'hydrolyse à haute température Dobbins avec un nouveau collaborateur Thomas étudia ce même système (62) non plus dans l'eau mais dans une solution à 10 % d'acide sulfurique. Ils n'obtiennent plus dans ces conditions l'alun de sodium mais un sel double moins hydraté de formule: $(SO_4)_3Al_2$, SO_4Na_2, 14 OH_2.

2) *Résultats obtenus*

L'isotherme 20° (fig. 5) que j'ai pu tracer se compose également de trois branches. Les droites « solution-ensemble » et « solution-reste » convergent en trois points du diagramme correspondant pour la portion de courbe « De » au $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2, pour « de » à l'alun $(SO_4)_3Al_2$, SO_4Na_2, 24 OH_2 et pour « dc » au SO_4Na_2, 10 OH_2.

Le point « e » figurant la solution constante $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2 et alun de sodium a pour coordonnées : $(SO_4)_3Al_2$ 24,94 et SO_4Na_2 3,77. Le point deux sels « d » (alun et SO_4Na_2, 10 OH_2) a pour coordonnées : $(SO_4)_3Al_2$ 15,05 et SO_4Na_2 12,70.

Le long de la courbe « de » on observe le dépôt de cristaux cubiques d'alun. Contrairement aux autres aluns plus courants (K ou NH_4) qui se présentent sous forme d'octaèdres (face 111) avec parfois les faces primitives a, très réduites, l'alun de sodium apparait en cubo-octaèdres où prédominent les faces primitives du cube et où les faces 111 de l'octaèdre sont à peine marquées sur les sommets.

Cet alun se différencie également des autres aluns par sa solubilité beaucoup plus élevée: 25 g. pour 100 de solution contre 5,57 g. pour l'alun de potassium, et 5,40 g. pour l'alun d'ammonium.

Ce caractère particulier de sa solubilité a certainement contribué (conjointement avec ses limites étroites d'existence) à faire douter de son existence. Alors qu'il est en effet très facile d'obtenir une précipitation d'alun par mélange de solutions saturées de $(SO_4)_3Al_2$ et SO_4K_2 ou $(SO_4)_3Al_2$ et $SO_4(NH_4)_2$ (1) le diagramme montre qu'il n'en est pas de même pour le sodium. La courbe « de » de l'alun est située au-dessus de la droite CD par conséquent les mélanges des

(1) Voir plus loin, pages 57 et 70.

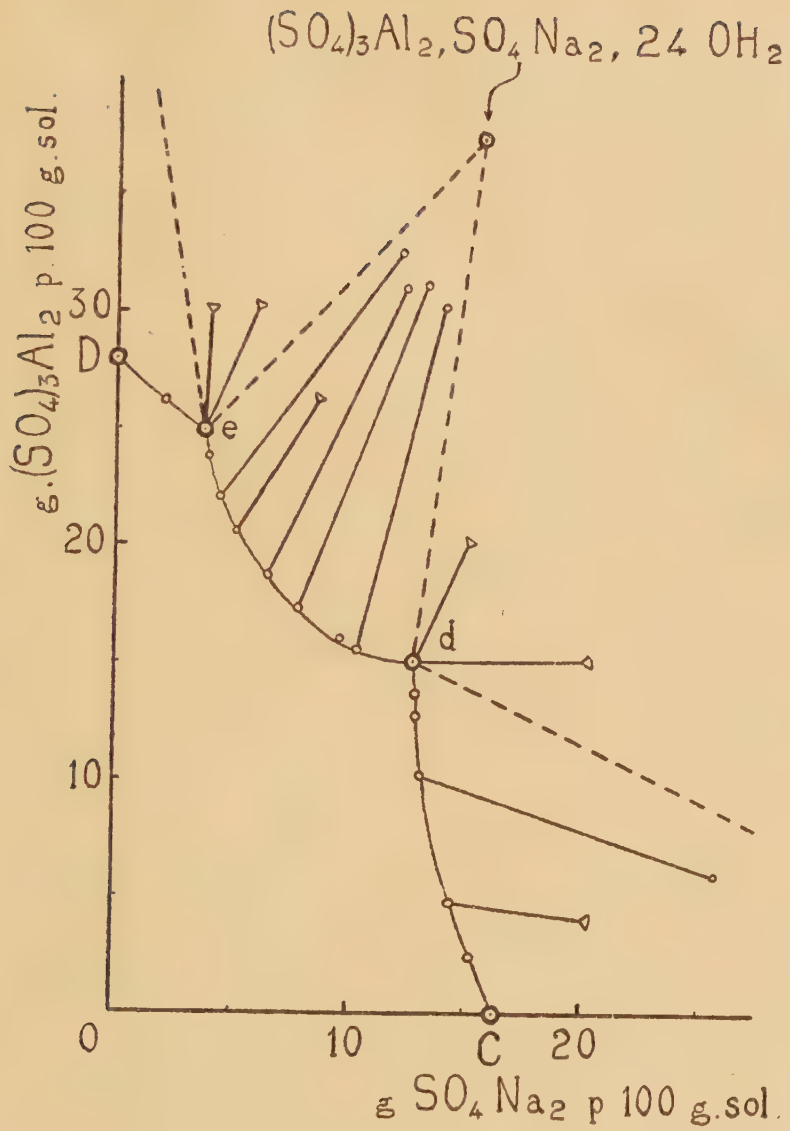


Fig. 5

deux solutions saturées de $(SO_4)_3Al_2$ et SO_4Na_2, qui figurent sur cette droite, correspondent à une solution non saturée d'alun. Celui-ci ne peut donc cristalliser sans évaporation isotherme.

IV. Système ternaire: $OH_2 - (SeO_4)_3Al_2 - (SO_4)_3Al_2$

Nous avons vu précédemment (1) les différences notables existant entre le séléniate et le sulfate d'aluminium. Il n'y

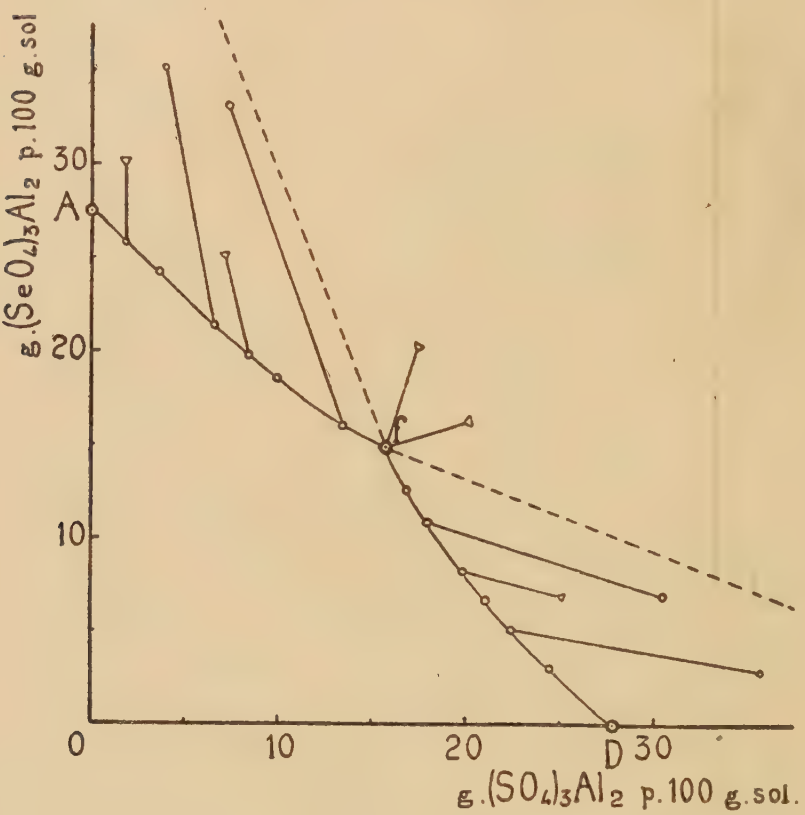


Fig. 6

a aucune analogie dans les systèmes cristallins et les degrés d'hydratation de ces sels à la température ordinaire.

L'isotherme (fig. 6) représentant ce système ternaire a deux branches confirmant ainsi ces dissemblances. La branche Af est relative au $(SeO_4)_3Al_2$, 22 OH_2, la branche Df au $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2. Le point « f » a pour coordonnées : $(SeO_4)_3Al_2$ 14, 86 g. et $(SO_4)_3Al_2$ 15,77 g.

(1) Chapitre I, page 23.

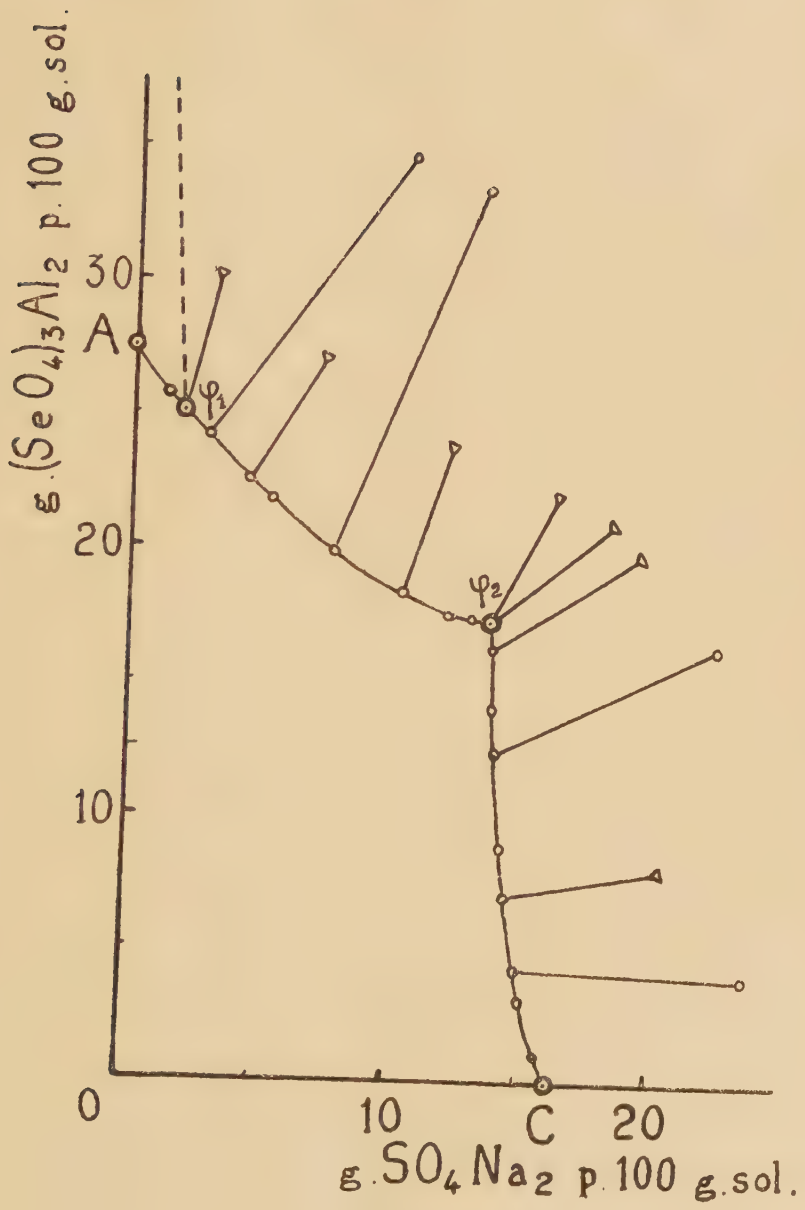

g. $(SeO_4)_3Al_2$ p. 100 g. sol.
30
A
20
10
0
φ_1
φ_2
10
C
20
g. SO_4Na_2 p. 100 g. sol.

Fig. 7

V. Section quaternaire: $OH_2 — (SeO_4)_3Al_2 — SO_4Na_2$

L'isotherme (fig. 7) comprend trois branches $A\varphi_1$, $\varphi_1\,\varphi_2$ et φ_2 C. La première, très réduite, correspond aux solutions en équilibre avec les cristaux de $(SeO_4)_3Al_2$, 22 OH_2.

La deuxième $\varphi_1\,\varphi_2$, beaucoup plus étendue, prolonge sensiblement la première en direction. Les droites « solution-ensemble » et « solution-reste » sont approximativement convergentes. Cependant du fait de la représentation, sur un modèle ternaire, d'un système quaternaire, il est impossible de déduire du diagramme la composition du dépôt cristallin.

La troisième branche de l'isotherme, φ_2 C, correspond à des cristaux mixtes. En effet les droites « solution-ensemble » et « solution-reste » sont divergentes.

Par l'emploi du microscope polarisant j'ai pu constater que les cristaux déposés le long de $\varphi_1\,\varphi_2$ ont même aspect que les prismes orthorhombiques, obtenus dans l'étude du système ternaire $OH_2 — (SeO_4)_3Al_2 — SeO_4Na_2$, qui répondaient à la formule $(SeO_4)_3Al_2$, SeO_4Na_2, 22 OH_2.

L'examen microscopique des cristaux déposés le long de φ_2 C montre leur appartenance au système monoclinique, semblables en celà au SO_4Na_2, 10 OH_2. Il s'agit donc vraisemblablement des cristaux mixtes entre les deux décahydrates observés dans l'étude du système ternaire II :

$$OH_2 — SeO_4Na_2 — SO_4Na_2.$$

Il se produit ainsi un échange d'ions entre $(SeO_4)_3Al_2$ et SO_4Na_2. Quand $(SeO_4)_3Al_2$ est en fortes porportions on voit se former le sel double $(SeO_4)_3Al_2$, SeO_4Na_2, 22 OH_2. Au contraire pour de faibles valeurs du $(SeO_4)_3Al_2$ ce sont les cristaux mixtes SeO_4Na_2, 10 OH_2 — SO_4Na_2, 10 OH_2 qui apparaissent.

VI. Section quaternaire: $OH_2 — (SO_4)_3Al_2 — SeO_4Na_2$

Ce système est encore plus complexe que le précédent. L'isotherme (fig. 8) comprend quatre branches: $D\omega_1$, $\omega_1\,\omega_2$, $\omega_2\,\omega_3$, ω_3 B.

Les deux branches extrêmes $D\omega_1$ et ω_3 B sont faciles à interpréter. Les droites « solution-ensemble » et « solution-reste » convergent vers les points représentatifs des deux

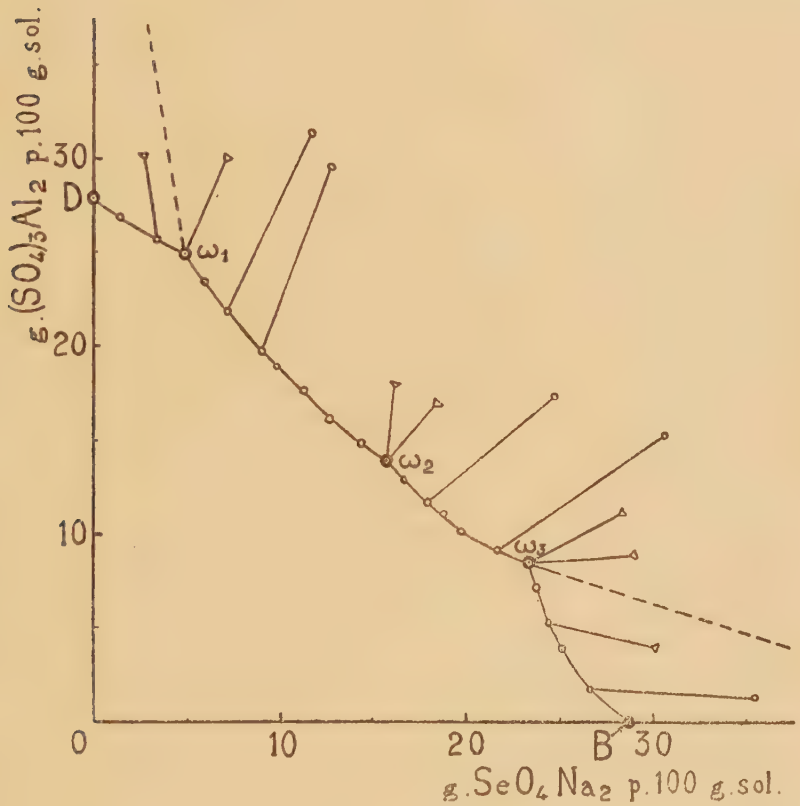


Fig. 8

sels hydratés mis en œuvre. $D\omega_1$ correspond donc à $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2 et ω_3 B à SeO_4Na_2, 10 OH_2.

Les deux branches intermédiaires, bien qu'ayant une allure sensiblement continue se différencient assez bien au point « ω_2 », car les droites « solution-ensemble » et « solution-reste » de la première ($\omega_1\,\omega_2$) sont convergentes, alors qu'elles divergent pour la seconde $\omega_2\,\omega_3$.

L'examen microscopique montre que les cristaux déposés le long de la courbe $\omega_1\,\omega_2$ sont identiques aux prismes

orthorhombiques obtenus dans les systèmes II et V, c'est-à-dire qu'ils constituent le sel double $(SeO_4)_3Al_2$, SeO_4Na_2, 22 OH_2.

Les cristaux déposés le long de $\omega_2\,\omega_3$ sont du type monoclinique ou triclinique, sans qu'il soit possible d'être plus précis.

Diagramme carré

Sur un carré ABCD de côté égal à l'unité j'ai porté en abcsisses les valeurs $x = 3\ Na_2$ et $1 - x = Al_2$, en ordonnées $y = SeO_4$ et $1 - y = SO_4$, enfin sur une perpendiculaire au plan du carré $z =$ le nombre de molécules d'eau nécessaires à dissoudre une molécule du mélange de sels.

De cette façon le point A est le point figuratif de $(SeO_4)_3Al_2$, B de SeO_4Na_2, C de SO_4Na_2 et D de $(SO_4)_3Al_2$.

Les quatre systèmes ternaires étudiés se placent sur chaque côté du carré :

Système I	$(OH_2 - (SeO_4)_3Al_2 - SeO_4Na_2)$	sur AB
Système II	$(OH_2 - SeO_4Na_2 - SO_4Na_2)$	sur BC
Système III	$(OH_2 - (SO_4)_3Al_2 - SO_4Na_2)$	sur CD
Système IV	$(OH_2 - (SeO_4)_3Al_2 - (SO_4)_3Al_2)$	sur AD

faisant figurer les points « deux-sels » « a » et « b » sur AB, « c » sur BC, « d » et « e » sur CD et « f » sur AD.

Les deux sections quaternaires sont les diagonales du carré :

Système V	$(OH_2 - (SeO_4)_3Al_2 - SO_4Na_2)$	sur AC
Système VI	$(OH_2 - (SO_4)_3Al_2 - SeO_4Na_2)$	surDB

permettant de faire figurer les points « deux sels » « φ_1 » et « φ_2 » sur AC et « ω_1 », « ω_2 », « ω_3 » sur DB.

Pour délimiter exactement les nappes correspondant à chacune des espèces cristallines rencontrées il est nécessaire de déterminer la composition de solutions en équilibre avec trois sels, fixant la position de points triples (ou points « trois-sels »).

Pour cela, à partir d'ensembles correspondant à l'un des points doubles précédemment déterminés (a, b, c, d, e, f), j'ai ajouté des quantités croissantes d'un troisième sel convenablement choisi. L'analyse chimique de la solution est accompagnée d'un examen au microscope polarisant du dépôt cristallin, qui seul permet d'observer l'apparition d'une troisième phase solide.

Ainsi à partir de « a » point « deux-sels » entre $(SeO_4)_3Al_2$ et SeO_4Na_2 j'ai ajouté des quantités croissantes de $(SO_4)_3Al_2$, de même à partir de « f » point « deux-sels » entre $(SeO_4)_3Al_2$ et $(SO_4)_3Al_2$ j'ai ajouté SeO_4Na_2. Par ce dernier point je suis arrivé très rapidement à un ensemble donnant une solution constante en équilibre avec trois phases solides : $(SeO_4)_3Al_2$, 22 OH_2, le sel double $(SeO_4)_3Al_2$, SeO_4Na_2, 22 OH_2 et $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2. Le point figuratif de cette solution est le point triple « α ». En partant de « a » j'ai abouti au même point triple après avoir fait quelques déterminations de composition de solutions (α_1, α_2, α_3) en équilibre avec les deux phases solides : $(SeO_4)_3Al_2$, 22 OH_2 et le sel double.

La nappe cristalline ainsi délimitée Aaαf, assez réduite en largeur, correspond au séléniate d'aluminium hydraté $(SeO_4)_3Al_2$, 22 OH_2.

A partir des points « deux-sels « « b » et « c » et en ajoutant au premier du SO_4Na_2 et au second du $(SeO_4)_3Al_2$ j'ai abouti au point triple « β » déliminant une nouvelle nappe Bcβb relative au SeO_4Na_2, 10 OH_2.

En partant des points « d » et « e » et par adjonction de faibles quantités de $(SeO_4)_3Al_2$ je suis arrivé très vite aux points triples « δ » et « γ ». Le point « δ » représente la solution en équilibre avec l'alun sulfurique de sodium, le sel double sélénique et des cristaux mixtes entre les sulfates et séléniate de sodium désahydratés. Le point triple « γ » est le point commun aux trois nappes d'alun sulfurique, du sel double sélénique et du $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2.

La détermination des points « deux-sels » intermédiaires entre « δ » et l« γ »; « γ » et « β », « δ » et « α », permet de représenter finalement le système quaternaire par le diagramme carré ci-contre (fig. 9) complété par le tracé des lignes isohudores obtenues en joignant les points d'égal niveau d'eau de 50 en 50.

On note ainsi l'existence de six nappes cristallines. A côté des deux précédemment citées (Aaαf et Bcβb) relatives aux deux séléniates hydratés d'aluminium et de sodium on voit que la nappe Dfαδe correspond à un troisième sel pur : $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2.

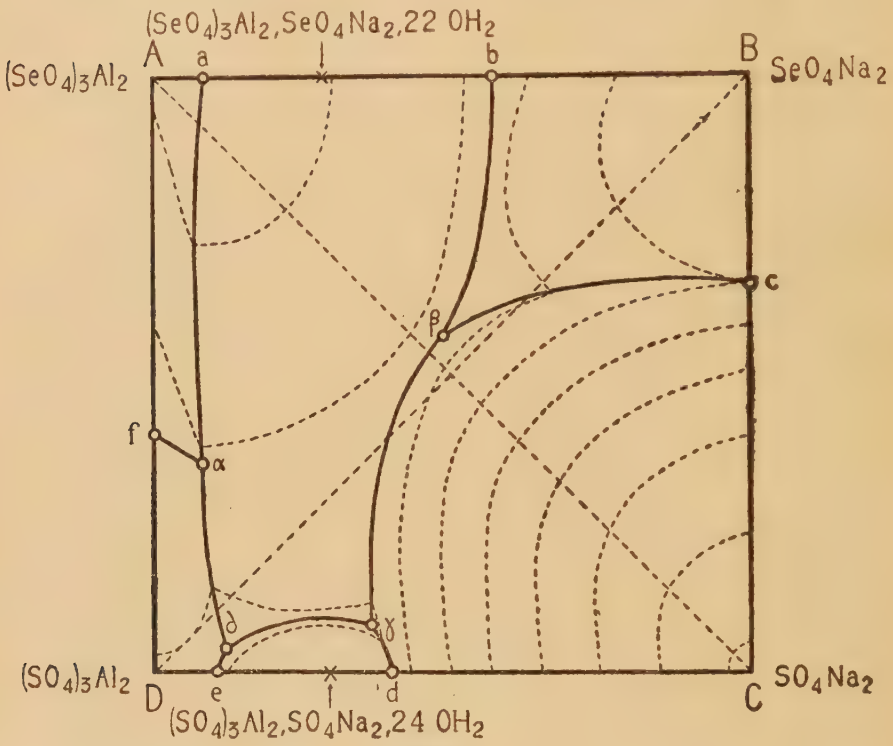


Fig. 9

Deux nappes sont relatives à des sels doubles : deδγ, qui est le domaine de l'alun sulfurique de sodium : $(SO_4)_3Al_2$, SO_4Na_2, 24 OH_2 et l'autre abβγδα qui correspond au sel double sélénique $(SeO_4)_3Al_2$, SeO_4Na_2, 22 OH_2.

Enfin la dernière nappe cdγβc est relative aux cristaux mixtes formés par SO_4Na_2, 10 OH_2 qui dissout en proportions variables SeO_4Na_2, 10 OH_2. (Le long de la ligne Cd il n'existe évidemment que le sulfate de sodium pur).

Ce diagramme carré représentant l'ensemble du système quaternaire nous permet d'interpréter plus facilement les isothermes des deux sections quaternaires V et VI. Les bran-

ches $\varphi_1 \varphi_2$ et $\omega_1 \omega_2$ qui coupent le domaine d'existence du séléniate double sont relatives à ce composé, et les branches φ_2 c et $\omega_2 \omega_3$ correspondent bien aux cristaux mixtes entre SO_4Na_2, $10\,OH_2$ et SeO_4Na_2, $10\,OH_2$.

Il convient de noter la faible étendue de la nappe relative à l'alun sulfurique, surtout comparativement à celle du sel double sélénique. Cette faible étendue traduit une instabilité de l'édifice cristallin cubique de l'alun de sodium. Nous avons vu que Mousseron et Gravier avaient assigné à cet alun des limites d'existence étroites dans l'échelle des températures (de 11° à 42°). Ces deux facteurs expliquent que l'alun sulfurique de sodium puisse facilement échapper aux recherches si les conditions de température et de composition chimique de la solution ne sont pas observées.

Au contraire la nappe du sel double sélénique, très vaste, traduit une plus grande stabilité de la maille orthorhombique qui le constitue. Lorsque partant de l'alum on passe dans un milieu renfermant 10 % seulement d'ions SeO_4^{--}, il se produit un bouleversement de l'édifice cristallin cubique accompagné d'un changement d'hydratation.

Ce phénomène peut s'expliquer par une remarque faite par Lipson (43) à propos des aluns. Cet auteur classe les aluns en trois groupes selon la grosseur de l'ion alcalin.

Groupe α Ions moyens.	Type alun de potassium.
Groupe β Gros ions.	Type alun d'ammonium.
Groupe γ Petits ions.	Type alun de sodium.

L'alun de sodium se différencie des autres aluns par le faible volume de l'ion Na^+ par rapport à celui de SO_4^{--}. L'ion de SeO_4^{--} plus volumineux que SO_4^{--} accentue encore cette disproportion et rend l'édifice cubique des aluns instable. Il s'y substitue une maille orthorhombique assez peu différente macrospiquement. (Les angles plans diffèrent de 90° de 3 à 4° seulement) mais dont le degré d'hydratation est plus faible par suite du tassement.

***

Il était donc intéressant de faire une étude analogue pour un alun des catégories α et β.

CHAPITRE QUATRIÈME

ÉTUDE A 20° C DU SYSTÈME QUATERNAIRE : $(SeO_4)_3Al_2 + 3\,SO_4K_2 \rightleftarrows (SO_4)_3Al_2 + 3\,SeO_4K_2$

Pour cette étude j'ai déterminé les isothermes de solubilité des trois systèmes ternaires suivants :

I_1) OH_2 — $(SeO_4)_3Al_2$ — SeO_4K_2,

II_1) OH_2 — SeO_4K_2 — SO_4K_2,

III_1) OH_2 — $(SO_4)_3Al_2$ — SO_4K_2,

(le quatrième nécessaire : OH_2 — $(SeO_4)_3Al_2$ — $(SO_4)_3Al_2$, a été précédemment étudié page 44).

Ainsi que les trois sections quaternaires :

V_1) OH_2 — $(SeO_4)_3Al_2$ — SO_4K_2,

VI_1) OH_2 — $(SO_4)_3Al_2$ — SeO_4K_2,

VII_1) Eau — Alun sélénique — Alun sulfurique.

I_1) Système ternaire OH_2 — $(SeO_4)_2Al_2$ — SeO_4K_2

a) *Système binaire :* OH_2 — SeO_4K_2

La solubilité du séléniate de potassium a fait l'objet de nombreuses déterminations :

Auteurs.	Friend (64)	Meyer-Aulich (53)	Hill-Smith-Ricci (3)	Hoffer (29)
Temp. ..	19°4	20°	25°	20°
Sol. .... (g. p. 100 sol)	53,66	52,6	53,25	53,4

La valeur que j'ai obtenue : 54,3 g. se rapproche sensiblement de celle de Hoffer.

b) *Système ternaire*

Un tel système n'a été étudié que d'une façon qualitative par Fabre (7) qui, par mélange de solutions de séléniate d'aluminium et de séléniate de potassium obtint des octaèdres réguliers incolores d'alun sélénique de potassium. (Weber, 4 et Wohlwill, 5 avaient également signalé l'existence de cet alun).

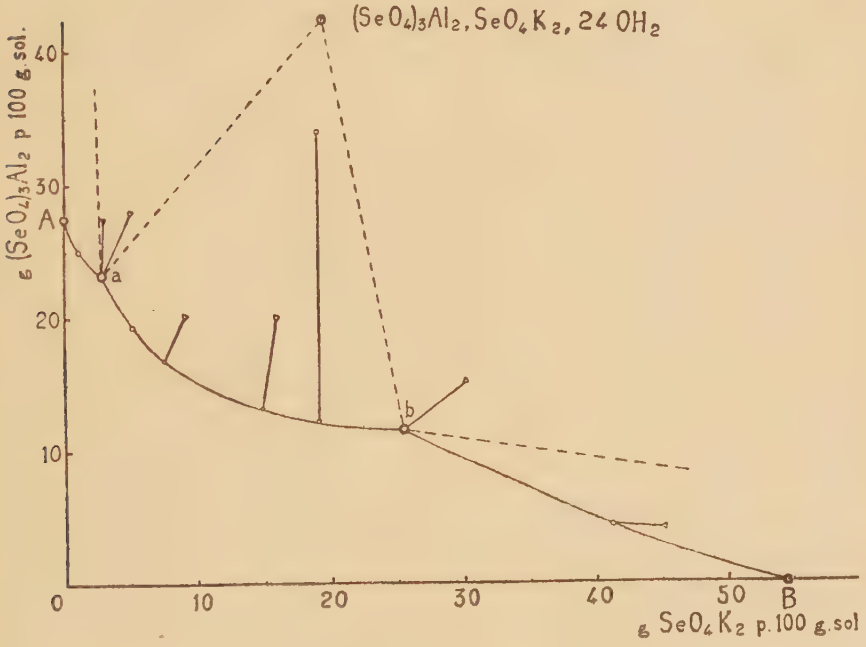


Fig. 10

L'isotherme que j'ai obtenue (fig. 10) présente trois branches. Les deux extrêmes Aa et bB correspondent aux deux sels initialement mis en œuvre : respectivement $(SeO_4)_3Al_2$, $22\,OH_2$ et SeO_4K_2. La branche intermédiaire ab, très étendue et concave, est relative à l'alun sélénique déjà signalé. En effet les droites « solution-ensemble » convergent vers le

point figuratif de l'alun de formule : $(SeO_4)_3Al_2$, SeO_4K_2, $24\,OH_2$. L'examen microscopique des cristaux montre des octaèdres appartenant au système cubique et l'analyse chimique des cristaux essorés et lavés confirme bien la formule de l'alun sélénique.

La courbe ab est toute entière au-dessous de la droite joignant A et B, c'est-à-dire dans le domaine des solutions saturées en alun. De sorte que le mélange des deux solutions saturées provoquera toujours entre ces limites une précipitation de cristaux d'alun. La solubilité de cet alun sélénique est cependant notable (24,43 g. pour 100 g. de solution).

A partir d'une solution renfermant un mélange équimoléculaire des deux éléments j'ai pu obtenir la cristallisation de l'alun en gros octaèdres et déterminer leur densité $D_{20} = 1{,}924$.

II_1) Système ternaire : $OH_2 — SeO_4K_2 — SO_4K_2$

a) *Système binaire :* $OH_2 — SO_4K_2$

La solubilité du sulfate de potassium a été déterminée par plusieurs auteurs. Toutes les valeurs données sont concordantes.

Auteurs.	Berkeley (65)	Wright (66)	Hering (67)	Hoffer (29)	Dolique-Pauc (68)	Collet
Temp. . .	20°	20°	20° (int.)	20°	20°	20°
Sol. . . . (g. p. 100 eau)	11,18	11,20	11,15	11,13	11,12	11,12

b) *Système ternaire*

L'étude de ce système a déjà été effectuée à 20° par Hoffer (26). Cet auteur a obtenu une isotherme à une seule branche relative à des cristaux mixtes entre les deux sels de potassium.

L'isotherme que j'ai obtenue (fig. 11) est également formée d'une branche unique; elle se superpose à peu près

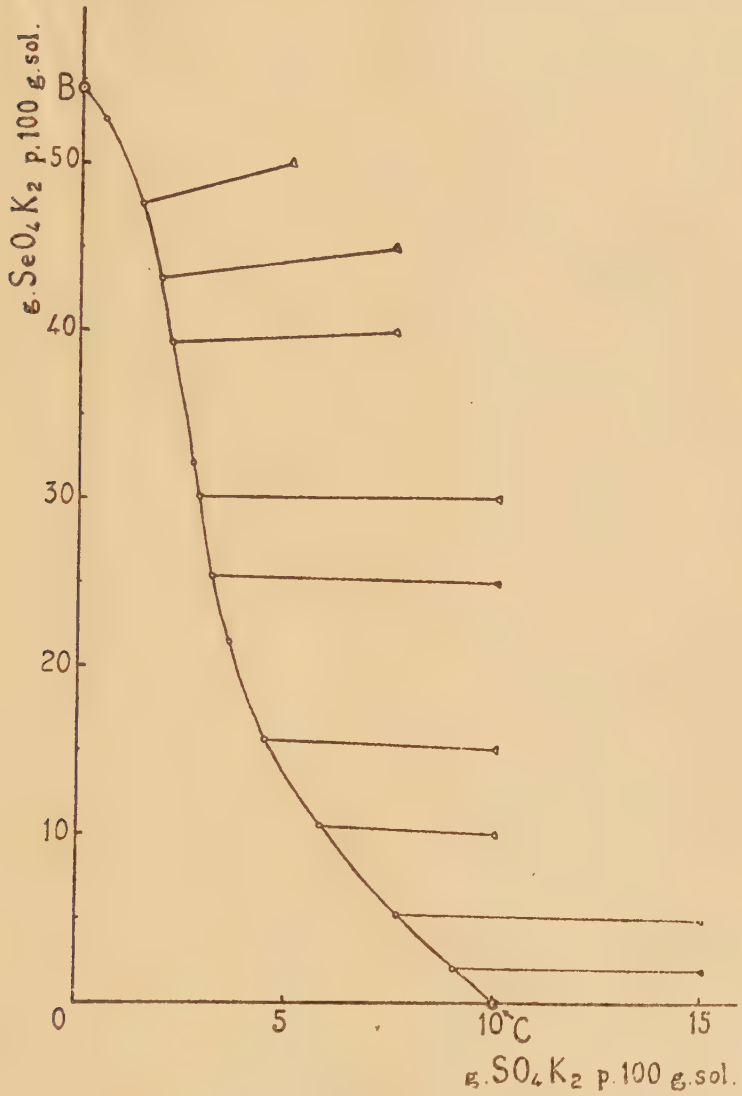


Fig. 11

exactement à celle de Hoffer et correspond également à une série de cristaux mixtes entre séléniate et sulfate de potassium.

Ces cristaux mixtes sont plus riches en sulfate que la solution à partir de laquelle ils se sont formés. C'est ce que montre la représentation selon Roozeboom (69) à l'aide d'un carré (fig. 12) qui donne la composition des cristaux mixtes en regard de celle des solutions mères. La courbe ainsi obtenue est située d'un même côté de la diagonale du carré

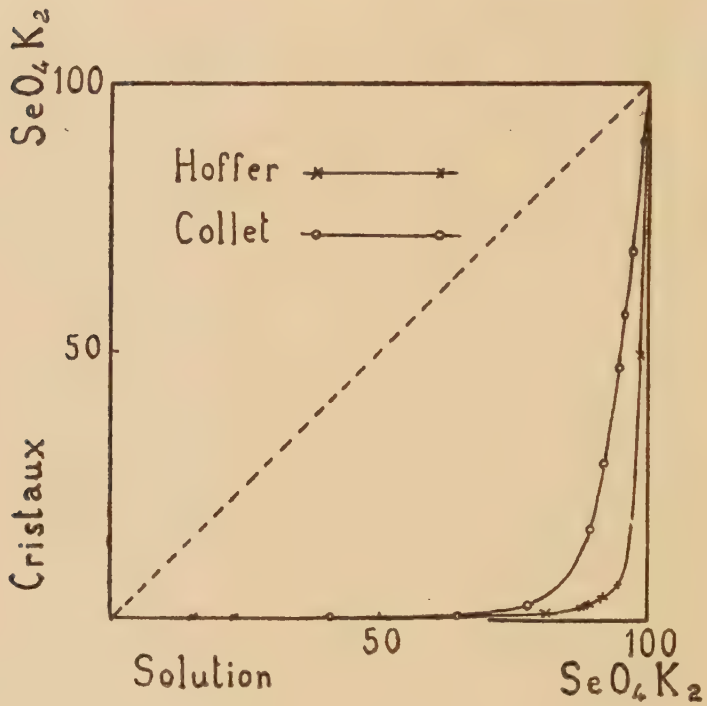


Fig. 12

montrant ainsi que la série de cristaux mixtes est continue.

Hoffer avait obtenu une différence de composition entre solution et cristaux mixtes plus marquée encore, comme le montre sa courbe qui s'écarte de la diagonale davantage que la mienne. Je n'ai pas observé un si grand écart malgré la réalisation de plusieurs ensembles dans la partie intéressante du diagramme.

III$_1$) Système ternaire : OH_2 — $(SO_4)_3Al_2$ — SO_4K_2

L'étude de ce système ternaire est celle de l'alun de potassium courant. Cependant un seul auteur, Britton (39) l'a entreprise (à 25°). Cet auteur a obtenu une isotherme à

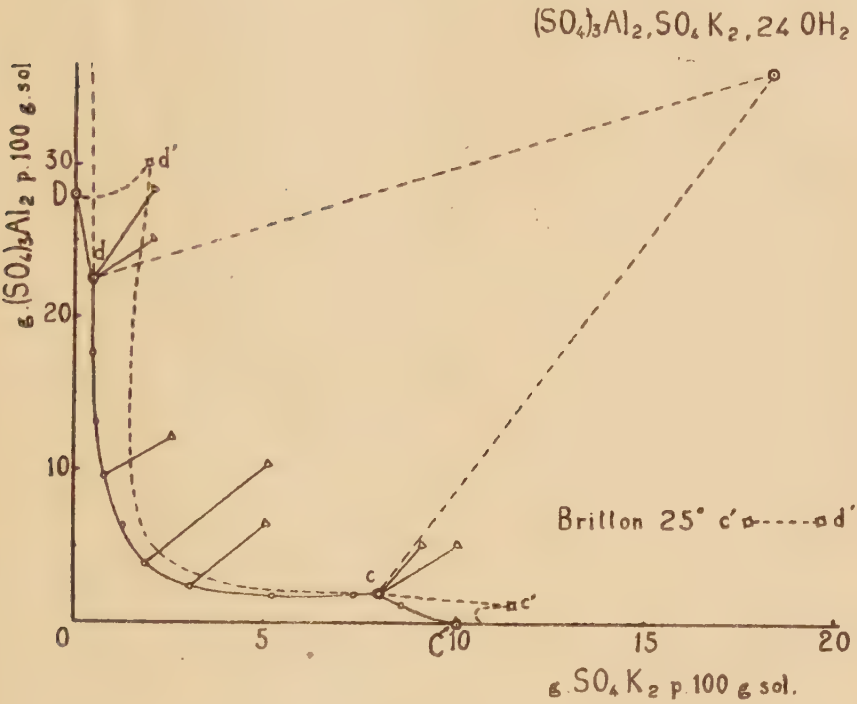


Fig. 13

trois branches qu'il représente en portant : en ordonnées le nombre de grammes d'eau nécessaires pour dissoudre 100 grammes de mélange de sels, et en abscisses le pourcentage de sulfate d'aluminium dans les sels dissous. J'ai représenté (fig. 13) en traits pointillés, la courbe tracée à partir de ses résultats, recalculés de façon à utiliser le mode de représentation que j'ai adopté jusqu'ici (en grammes pour 100 grammes de solution).

Les deux branches extrêmes de l'isotherme Dd' et c'C correspondent aux sels initiaux : $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2 et SO_4K_2,

l'intermédiaire c'd' à l'alun $(SO_4)_3Al_2$. SO_4K_2. 24 OH_2. (Aucune donnée ne permet de tracer de droites « solution-reste » ou « solution-ensemble »).

La position des points deux-sels « d' » et « c' » montre que la solubilité de chacun des deux sels purs s'accroit quelque peu par adjonction de l'autre composé jusqu'à l'obtention de la solution constante. Au delà de ces deux points, la solubilité décroit rapidement et la portion de courbe relative à l'alun se trouve très fortement tassée vers les deux axes.

D'après mes déterminations l'isotherme présente également trois branches; la branche intermédiaire cd correspond à l'alun. Les droites « solution-ensemble » convergent bien vers le point figuratif de ce sel et les cristaux déposés sont des octaèdres cubiques.

Comparativement à la courbe de Britton celle-ci est plus rapprochée des deux axes (nous sommes en effet à une température inférieure de 5° à celle où opérait Britton). Mais, compte tenu de cet écart, les valeurs que j'ai obtenues pour les solutions constantes (figurées par les points « c » « d ») ne concordent pas du tout. J'observe en effet une franche diminution de la solubilité des sels initiaux dès qu'intervient une quantité, même minime, de l'autre sel. Pour vérifier la composition de chacun des points deux-sels, j'ai réalisé des ensembles en ajoutant à la solution saturée de chacun des sels purs une très petite quantité de l'autre sel. Pour les deux solutions constantes j'ai noté la formation d'un dépôt salin octaédrique, coexistant avec le sel initial. La composition de ces solutions était identique, à l'erreur près, à celle de solutions obtenues à partir d'ensembles différents.

La solubilité de cet alun est très faible (5,57 g. pour 100 g. de solution), bien inférieure à celle de l'alun sélénique correspondant.

IV$_1$) Système ternaire : $OH_2 — (SeO_4)_3Al_2 — (SO_4)_3Al_2$

Voir plus haut page 44.

V_1) Section quaternaire : $OH_2 — (SeO_4)_3Al_2 — SO_4K_2$

Ce système a été étudié superficiellement par Gerichten (2) qui obtint, par mélange de deux solutions de chacun de ces composés, un dépôt cristallin formé d'octaèdres

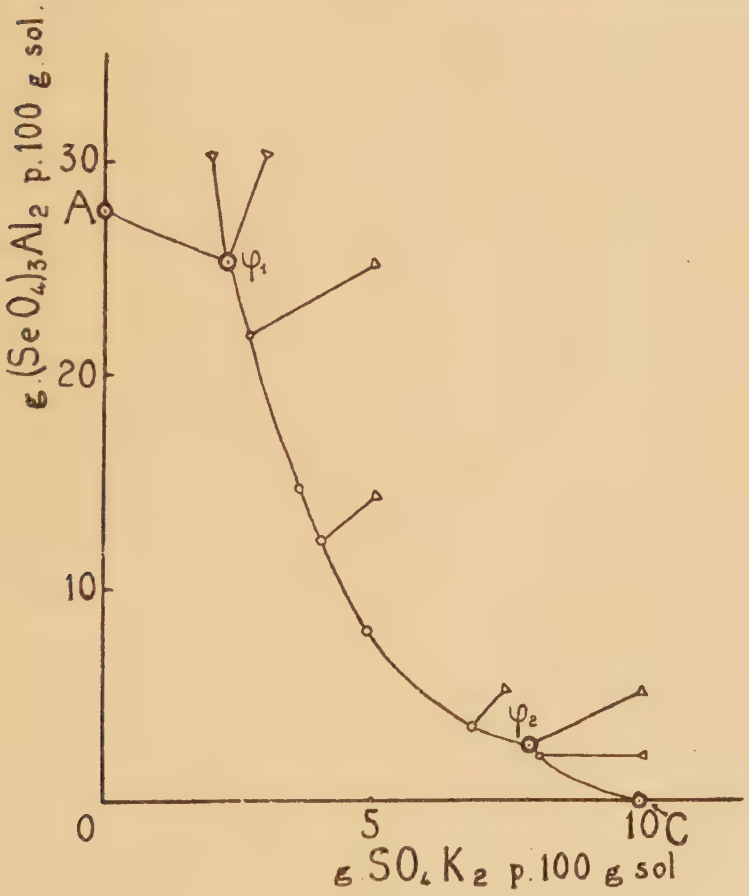


Fig. 14

auquel il attribua la formule d'alun mixte sulfato-sélénique: $(SeO_4)_3Al_2$, SO_4K_2, 24 OH_2.

L'isotherme que j'ai pu tracer à partir de mes déterminations (fig. 14) présente trois branches séparées par deux points deux-sels « φ_1 » et « φ_2 ».

De la branche intermédiaire $\varphi_1 \varphi_2$ partent, convergeant approximativement, les droites « solution-ensemble ». En raison du mode de représentation ternaire de ce quaternaire particulier, il n'est pas possible de déduire du diagramme la composition de l'espèce cristalline déposée.

Vus au microscope polarisant les cristaux apparaissent comme des octaèdres réguliers. L'analyse de ces cristaux essorés, lavés puis séchés révèle des teneurs variables en SO_4^{--}, SeO_4^{--}, Al^{+++} et K^+, suivant l'ensemble initial qui leur a donné naissance.

Il s'agit très probablement de solutions solides d'aluns sélénique et sulfurique de potassium. Je n'ai pas rencontré, même très approximativement, une teneur en ces quatre éléments, telle que la formule d'alun mixte donnée par Gerichten puisse convenir. Ce dernier a pu obtenir par hasard des cristaux renfermant chacun des deux aluns en proportions équimoléculaires, ou peut-être même en a-t-il simplement déduit la formule, des constituants utilisés, en se basant seulement sur l'aspect octaédrique des cristaux.

Il n'y a donc pas d'alun mixte, mais on observe la formation de cristaux mixtes entre alun sélénique et alun sulfurique qui prennent naissance dans la solution après recombinaison des ions.

VI_1) Section quaternaire : $OH_2 — (SO_4)_3Al_2 — SeO_4K_2$

L'étude de ce système a été faite par Gerichten de la même façon que pour le système précédent. Cet auteur a observé, par mélange des solutions de $(SO_4)_3Al_2$ et de SeO_4K_2, la formation d'un dépôt cristallin, sous forme d'octaèdres, auquel il a attribué la formule d'un nouvel alun mixte sulfato-sélénique, de composition : $(SO_4)_3Al_2$, SeO_4K_2, 24 OH_2.

Comme pour le système précédent j'ai obtenu une isotherme (fig. 15) à trois branches : $D\omega_1$, $\omega_1\omega_2$, $\omega_2 B$. J'ai noté également le long de la courbe $\omega_1\omega_2$ un dépôt de cristaux octaédriques, que, pour les mêmes raisons que précédemment, j'assimile à des cristaux mixtes entre les deux aluns.

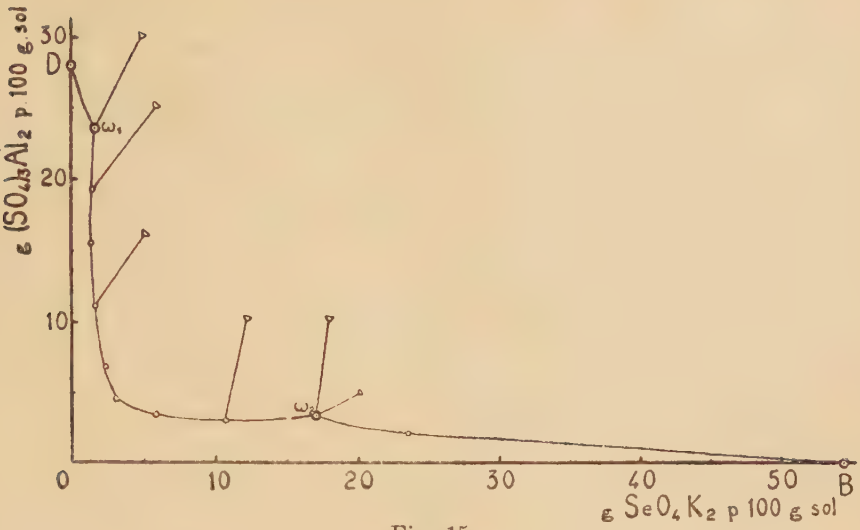


Fig. 15

VII$_1$) Section quaternaire : Eau — Alun Sélénique — Alun Sulfurique

Après avoir préparé chaque alun par précipitation à partir de solutions renfermant en proportions équivalentes les sels (sulfates ou séléniates) d'aluminium et de potassium), j'ai déterminé les solubilités des aluns purs et de divers mélanges.

L'isotherme (fig. 16) est constituée par une seule branche convexe. Les droites « solution-ensemble » sont divergentes et traduisent la formation de cristaux mixtes entre les deux aluns. Ces cristaux mixtes sont un peu plus riches en alun sulfurique que la solution à partir de laquelle ils ont pris naissance. Ces cristaux mixtes sont les mêmes que ceux rencontrés dans les deux précédents systèmes.

Diagramme carré

J'ai employé la même représentation que pour le système quaternaire précédent en remplaçant simplement Na par K.

Le côté AB du carré est partagé en trois parties par les

points deux-sels « a » et « b », la portion centrale ab étant le domaine de l'alun sélénique.

Le côté BC n'est occupé que par une seule phase représentée par des cristaux mixtes entre SeO_4K_2 et SO_4K_2.

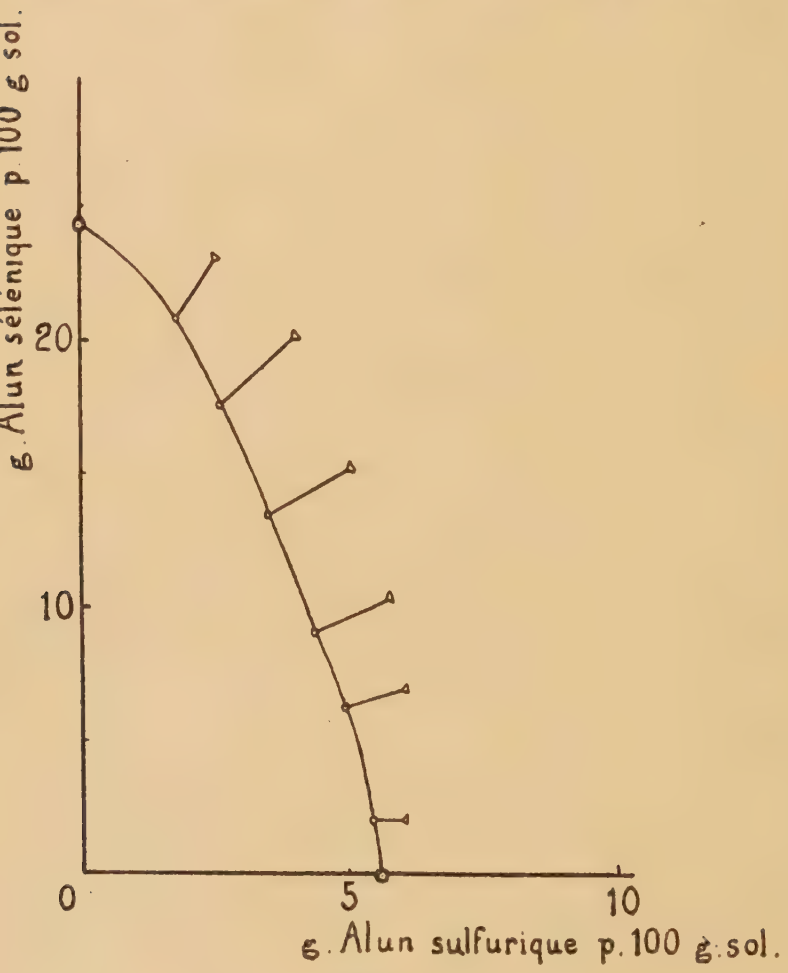


Fig. 16

Le côté CD est analogue au côté AB. La partie centrale cd correspond à l'alun sulfurique.

Enfin le côté DA est séparé par le point « e » en deux régions correspondant l'une au séléniate l'autre au sulfate d'aluminium.

La section quaternaire VII_1 : Eau — Aluns sélénique et sulfurique a permis l'étude de la région interne du diagramme, le long de la droite qui unit les points représentatifs des deux aluns, situés l'un entre « a » et « b », l'autre entre « c » et « d ».

La série continue des cristaux mixtes montre que cette région du diagramme n'est occupée que par une nappe unique.

L'étude de la section quaternaire V_1 permet de situer les points « deux-sels » « φ_1 » et « φ_2 » sur la diagonale Ac et de limiter ainsi la nappe centrale des cristaux mixtes d'aluns.

De même l'étude de la section quaternaire VI_1 donnant la position des points deux-sels « ω_1 » et « ω_2 » sur la diagonale DB permet de mieux préciser les limites de la nappe centrale.

Détermination des points triples

A partir du point « e », figurant la solution constante entre séléniate et sulfate d'aluminium, par adjonction d'une très petite quantité de séléniate ou de sulfate de potassium, on aboutit à un point triple « α » où trois phases salines sont en équilibre :

$(SeO_4)_3Al_2$, 22 OH_2, cristaux mixtes d'aluns,

et $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2.

En partant des points « a » et « b », de même que de « c » et « d », je n'ai pas rencontré, en pénétrant à l'intérieur du diagramme, d'autre point triple. J'ai simplement déterminé au passage quelques points deux-sels de manière à pouvoir préciser les limites de chaque nappe.

Le diagramme ainsi obtenu, complété par le tracé des lignes isohudores (fig. 17) est très simple. Il présente seulement quatre nappes avec un seul point triple « α ».

La nappe Aaαe correspond au $(SeO_4)_3Al_2$, 22 OH_2,

la nappe Deαd correspond au $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2,

la nappe abcd, la plus étendue, est relative aux cristaux mixtes entre aluns sélénique et sulfurique,

la nappe BCcb enfin, est le domaine des cristaux mixtes entre SO_4K_2 et SeO_4K_2.

L'étendue de la nappe abcd montre la facilité avec laquelle on peut obtenir les cristaux mixtes d'aluns pour de très larges variations dans les proportions des constituants de ce système quaternaire.

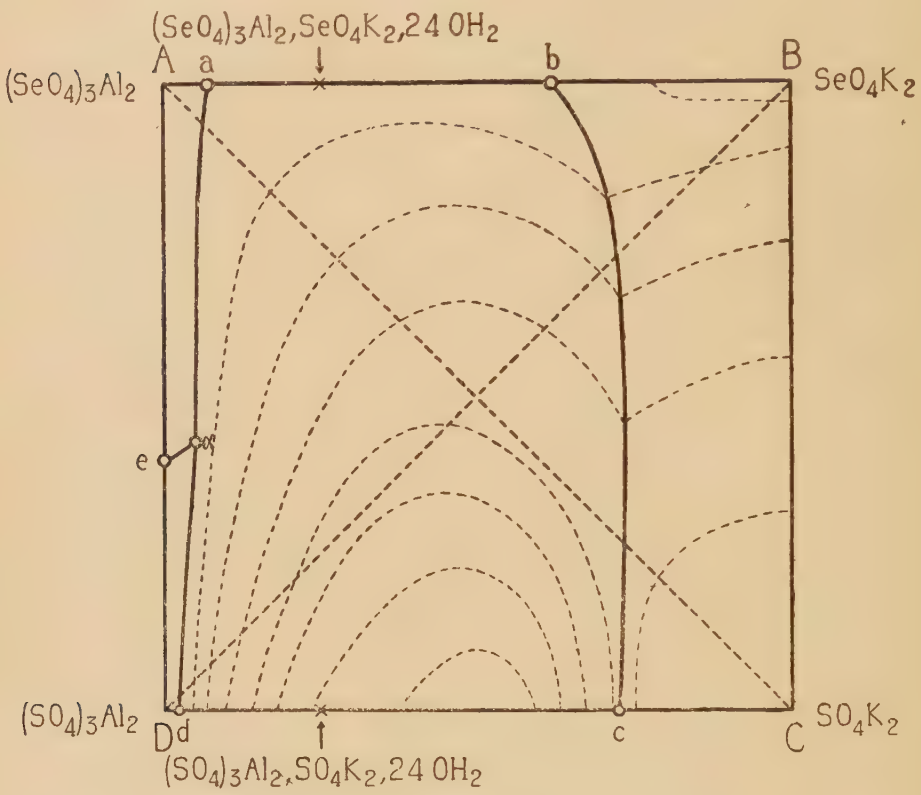


Fig. 17

Mieux encore que les isothermes V_1 et VI_1 ce diagramme met en évidence l'erreur de Gerichten à propos de ses aluns mixtes. Dans les deux cas il s'est fait une redistribution des ions provoquant en premier lieu, la formation de deux espèces chimiques et isomorphes qui par la suite syncristallisent.

L'analogie entre les ions SeO_4^{--} et SO_4^{--} n'en apparaît que plus étroite; la syncristallisation de deux composés traduisant une parenté chimique plus proche qu'une simple substitution.

Comparaison avec le système précédent

Ce quaternaire est bien plus simple que le système contenant du sodium. On n'y rencontre que quatre nappes au lieu de six. L'isomorphisme entre SeO_4K_2 et SO_4K_2 se retrouve dans les deux aluns, d'où une nappe continue pour chacune des deux séries de cristaux mixtes.

L'alun sulfurique de potassium est, d'après Lipson (63), à classer dans le groupe α des aluns (ion alcalin de grosseur moyenne). Ce cation paraît s'accommoder de façon identique de l'espace laissé dans la maille cubique des aluns par les ions SeO_4^{--} et SO_4^{--} de sorte que le passage d'un alun à l'autre s'effectue de façon continue sans modification de structure.

CHAPITRE CINQUIÈME

ÉTUDE A 20° C DU SYSTÈME QUATERNAIRE : $(SeO_4)_3Al_2 + 3\ SO_4(NH_4)_2 \rightleftarrows (SO_4)_3Al_2 + 3\ SeO_4(NH_4)_2$

Comme pour les deux systèmes précédents j'ai déterminé les solubilités dans les trois systèmes ternaires :

I) OH_2 — $(SeO_4)_3Al_2$ — $SeO_4(NH_4)_2$,

II) OH_2 — $SeO_4(NH_4)_2$ — $SO_4(NH_4)_2$,

III) OH_2 — $(SO_4)_3Al_2$ — $SO_4(NH_4)_2$,

et dans les trois quaternaires :

V) OH_2 — $(SeO_4)_3Al_2$ — $SO_4(NH_4)_2$,

VI) OH_2 — $(SO_4)_3Al_2$ — $SeO_4(NH_4)_2$,

VII) OH_2 — Alun sélénique — Alun sulfurique.

I_2) Système ternaire : OH_2 — $(SeO_4)_3Al_2$ — $SeO_4(NH_4)_2$

a) *Système binaire :* OH_2 — $SeO_4(NH_4)_2$

Ce composé est très soluble dans l'eau; moins soluble cependant que ne l'indique Tutton (70) qui indique pour 20° (valeur interpolée) 56,30 g. pour 100 alors que je n'ai moi-même obtenu que 50,15 g.

b) *Système ternaire*

Si l'étude complète de ce système n'a pas été faite, du moins l'alun sélénique d'ammonium qui en résulte, a-t-il

été signalé dès 1887 par Fabre (7) en même temps que d'autres aluns séléniques.

L'isotherme 20° (fig. 18) comporte trois branches : Aa, ab, bB. La première Aa très réduite, correspond au séléniate d'aluminium hydraté, la troisième bB au séléniate d'ammonium.

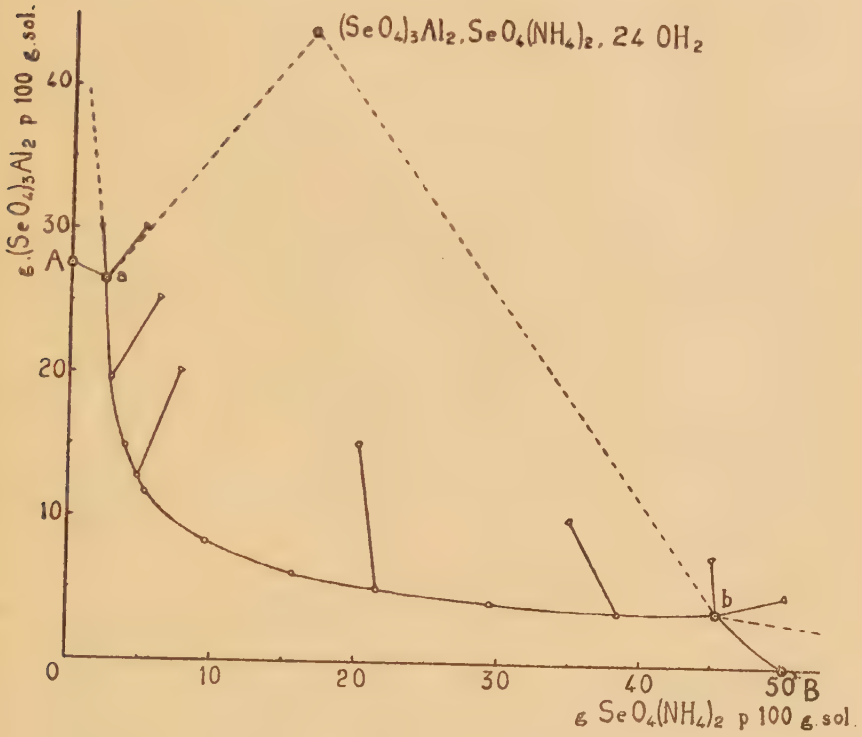


Fig. 18

La branche intermédiaire, très développée, est relative à l'alun sélénique d'ammonium. Les lignes « solution-reste » convergent vers un point du diagramme donnant sensiblement la composition de l'alun : $(SeO_4)_3Al_2$, $SeO_4(NH_4)_2$, $24\ OH_2$.

L'analyse des cristaux déposés essorés et séchés confirme cette formule et l'examen au microscope polarisant montre que ces cristaux sont des octaèdres appartenant au système cubique.

La solubilité de cet alun, inférieure à celle de l'alun de potassium correspondant, est faible : 17,54 g. pour 100. La branche de l'isotherme relative à cet alun se trouve au-dessous de la droite joignant A et B, de sorte que l'on peut obtenir la formation de cet alun par mélange des deux solutions saturées des sels initiaux.

II_2) Système ternaire : $OH_2 — SeO_4(NH_4)_2 — SO_4(NH_4)_2$

a) *Système binaire :* $OH_2 — SO_4(NH_4)_2$

A côté des mesures anciennes d'Alluard (71) un peu différentes, la valeur donnée par Dolique-Pauc (72) se rapproche beaucoup de la mienne comme le montre le tableau suivant :

Auteurs	Alluard	Dolique-Pauc	Collet
Température	20°	20°	20°
Solubilité ..... (g. p. 100 g. d'eau)	76,35	73,95	73,83

b) *Système ternaire*

Le sulfate d'ammonium cristallise dans le système orthorhombique, le séléniate dans le système monoclinique. Retgers (73) affirme que ces deux sels sont isodimorphes, les cristaux obtenus appartiendraient au système orthorhombique.

L'isodimorphisme fait prévoir une isotherme à deux branches relatives à deux séries de cristaux mixtes, séparées par une lacune de miscibilité.

L'isotherme que j'ai obtenue (fig. 19) présente deux branches Bc et cC. La branche Bc, assez réduite, est relative au séléniate d'ammonium; les droites « solution-ensemble » et « solution-reste » convergent toutes vers le point représentatif de $SeO_4(NH_4)_2$.

La branche cC, beaucoup plus importante, correspond au

deuxième sel, le sulfate. Le point « c » figure la solution constante entre les deux sels d'ammonium : (cordonnées : $SeO_4(NH_4)_2$ 41,74 g.; $SO_4(NH_4)_2$ 13,29 g.).

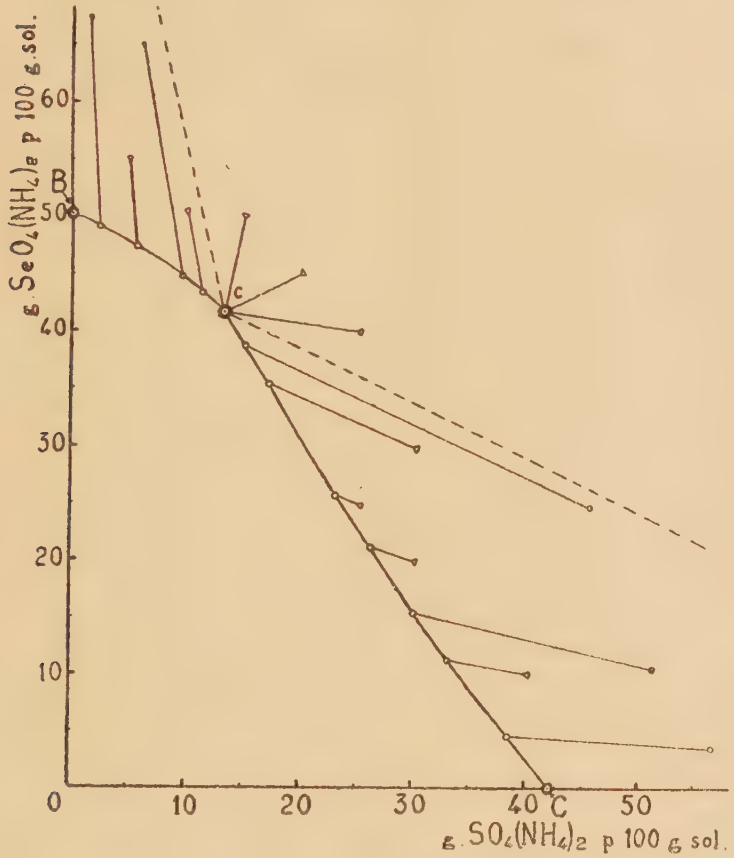


Fig. 19

Il n'y a donc pas isodimorphisme entre les deux sels d'ammonium mais dimorphisme puisque les sels purs constituent les deux seules phases solides rencontrées.

III_2)' Système ternaire : $OH_2 — (SO_4)_3Al_2 — SO_4(NH_4)_2$

Si l'on néglige les travaux anciens de Kirschoff-Bunsen (74) sur ce système, on note les études plus complètes de

Kaplan (76) et Hill-Kaplan (47) à 25° et de S. Uno (75) à différentes températures.

L'isotherme (fig. 20) que j'ai tracée à partir de mes déterminations présente trois branches. Les deux extrêmes,

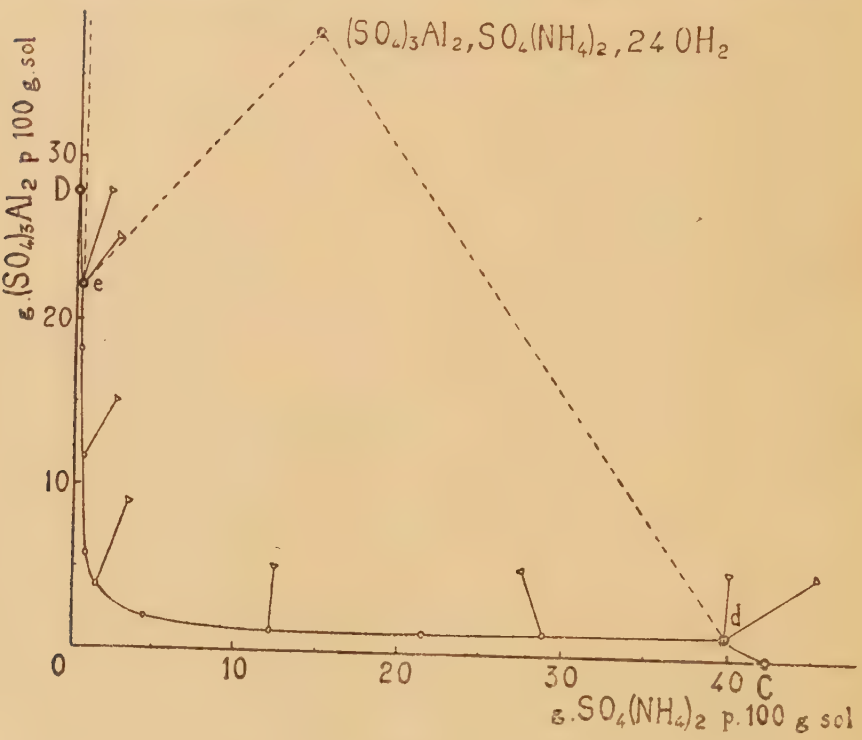


Fig. 20

très réduites, De et Cd correspondent respectivement au $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2 et $SO_4(NH_4)_2$.

La branche intermédiaire, de, très rapprochée des axes, correspond à l'alun d'ammonium : $(SO_4)_3Al_2$, $SO_4(NH_4)_2$, 24 OH_2. En effet les droites « solution-ensemble » et « solution-reste » convergent vers le point figuratif de ce sel double que l'analyse chimique et l'examen microscopique confirment être l'alun.

Sa solubilité est extrêmement faible : 5,40 g. pour 100 de solution, bien inférieure à celle de l'alun de sodium (24,98 g.), sensiblement égale à celle de l'alun de potassium (5,57 g.).

Les limites d'existence de cet alun sont si étendues que le mélange de solutions saturées de $(SO_4)_3Al_2$ et de $SO_4(NH_4)_2$ provoque, presque en toutes proportions, une abondante précipitation d'alun.

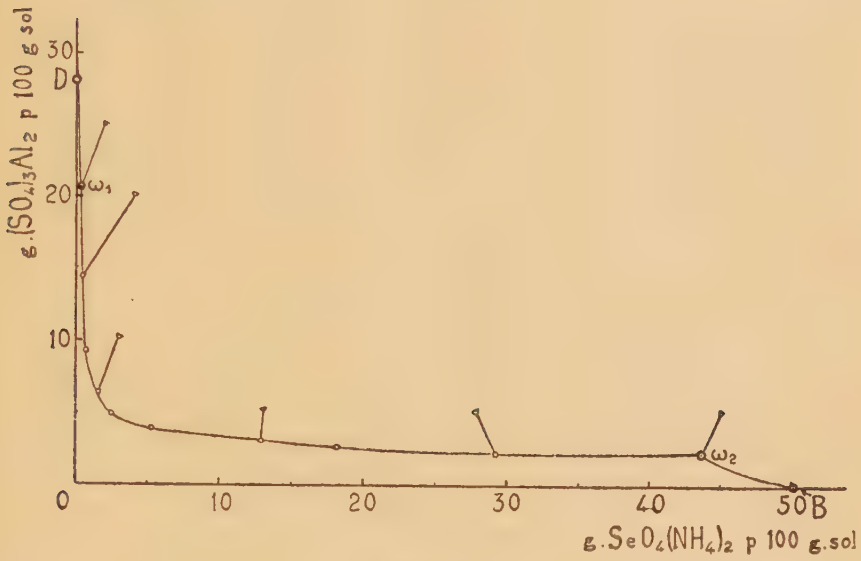


Fig. 21

IV$_2$) Système ternaire : OH_2 — $(SeO_4)_3Al_2$ — $(SO_4)_3Al_2$

Voir plus haut page 44.

V$_2$) Section quaternaire : OH_2 — $(SeO_4)_3Al_2$ — $SO_4(NH_4)_2$

L'isotherme représentative de ce système a trois branches: $A\varphi_1$, $\varphi_1\varphi_2$, et $\varphi_2 C$. Les deux extrêmes A et C correspondent aux deux sels initiaux, respectivement $(SeO_4)_3Al_2$, 22 OH_2 et $SO_4(NH_4)_2$. La branche intermédiaire $\varphi_1\varphi_2$, très concave, correspond à des solutions qui laissent déposer des cristaux octaédriques.

Cependant la teneur de la phase solide en SO_4^{--}, SeO_4^{--}, Al^{+++} et NH^+ est variable d'une solution à une autre.

Ici encore, comme dans le système analogue contenant du potassium, on obtient des cristaux mixtes d'aluns sélénique et sulfurique.

VI$_2$) Section quaternaire : $OH_2 — (SO_4)_3Al_2 — SeO_4(NH_4)_2$

L'isotherme (fig. 21) a également trois branches : $D\omega_1$, $\omega_1\omega_2$, $\omega_2 B$. La branche intermédiaire $\omega_1\omega_2$ corréspond aux solutions qui laissent déposer, comme dans le système précédent, des cristaux mixtes d'aluns sélénique et sulfurique.

VII$_2$) Section quaternaire : Eau — Alun Sélénique — Alun Sulfurique

L'isotherme (fig. 22) est formée d'une branche unique relative à une série continue de cristaux mixtes entre ces deux aluns. Comme dans le quaternaire renfermant du potassium, on observe l'isomorphisme entre les deux aluns.

Ces trois sections quaternaires montrent que le mélange des quatre ions SeO_4^{--}, SO_4^{--}, Al^{+++}, NH_4^+, obtenu sous forme de couples $(SeO_4)_3Al_2$ et $SO_4(NH_4)_2$ ou $(SO_4)_3Al_2$ et $SeO_4(NH_4)_2$ ou encore aluns sélénique et sulfurique, aboutit toujours à la formation de cristaux mixtes d'aluns. Dans les deux premiers cas il doit se faire au préalable un nouvel arrangement des ions.

Diagramme carré

Le côté AB du carré est partagé en trois parties par les points deux-sels « a » et « b » de sorte que :

Aa correspond au domaine de $(SeO_4)_3Al_2$, 22 OH_2,
ab correspond au domaine de l'alun sélénique d'ammonium,
Bb correspond au domaine de $SeO_4(NH_4)_2$.

Le côté BC est séparé en deux parties par le point deux-sels « c » :

la partie Bc est relative au $SeO_4(NH_4)_2$,
la partie cC au $SO_4(NH_4)_2$.

Le côté CD, analogue à AB est divisé en trois zones :
De relative à $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2,
ed relative à l'alun sulfurique d'ammonium,
dC relative à $SO_4(NH_4)_2$.

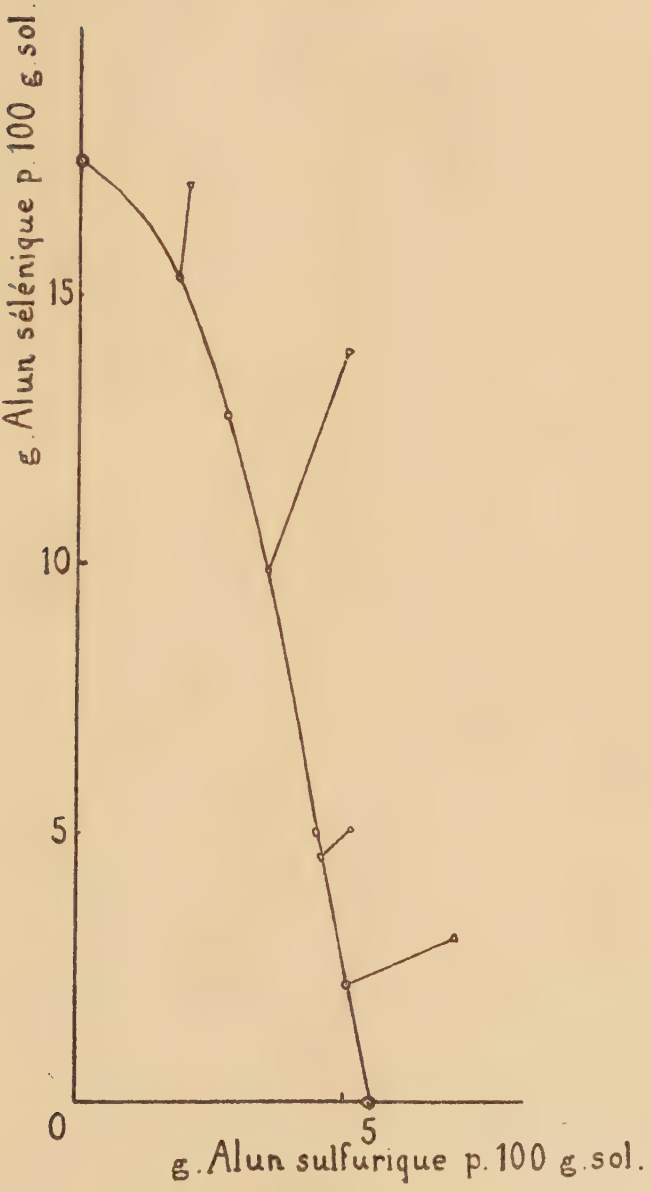


Fig. 22

Enfin le côté DA est séparé par « f » en deux parties, l'une :

Df relative à $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2,

l'autre :

Af relative à $(SeO_4)_3Al_2$, 22 OH_2.

La section quaternaire V_2 permet d'étudier la région du carré située sur la diagonale AC. La position des points « φ_1 » et « φ_2 » permet de séparer les nappes relatives aux deux sels purs d'une part, et d'une vaste région d'autre part, correspondant aux cristaux-mixtes entre les deux aluns.

La section quaternaire VI_2 permet de situer les limites de ces nappes « ω_1 » et « ω_2 » sur la diagonale DB.

Enfin le système VII_2 montre, par l'existence d'une isotherme à une seule branche, que la région comprise entre les points figuratifs des deux sels doubles, situés respectivement entre ab et de, n'est occupée que par la nappe de cristaux mixtes entre les deux aluns.

Détermination des points triples

A partir de « f », point deux-sels entre $(SeO_4)_3Al_2$, 22 OH_2 et $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2, l'adjonction de très petites quantités de séléniate ou sulfate d'ammonium provoque l'apparition d'une troisième phase de cristaux octaèdriques (cristaux mixtes entre les deux aluns) déterminant ainsi la composition d'un point triple « α ».

En partant de « a », par adjonction de sulfate d'aluminium, et à partir de « e », par addition de séléniate d'aluminium, j'ai pu tracer les lignes deux-sels séléniate d'aluminium-octaèdres d'une part et sulfate d'aluminium-octaèdres d'autre part, sans rencontrer d'autre point triple que « α ».

De même à partir de « c » j'ai abouti à un deuxième point triple « β » commun aux nappes des sulfate et séléniate d'ammonium et des cristaux mixtes d'aluns.

Le diagramme carré ainsi tracé (fig. 23) comprend cinq nappes. Quatre d'entre elles sont relatives à des sels purs :

Aaαf domaine de $(SeO_4)_3Al_2$, 22 OH_2,
Bcβb domaine de $SeO_4(NH_4)_2$,
Cdβc domaine de $(SO_4)_3(NH_4)_2$,
Dfαe domaine de $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2.

La cinquième abβdeα correspond aux cristaux mixtes entre les deux aluns. Cette nappe occupe la majeure partie du diagramme.

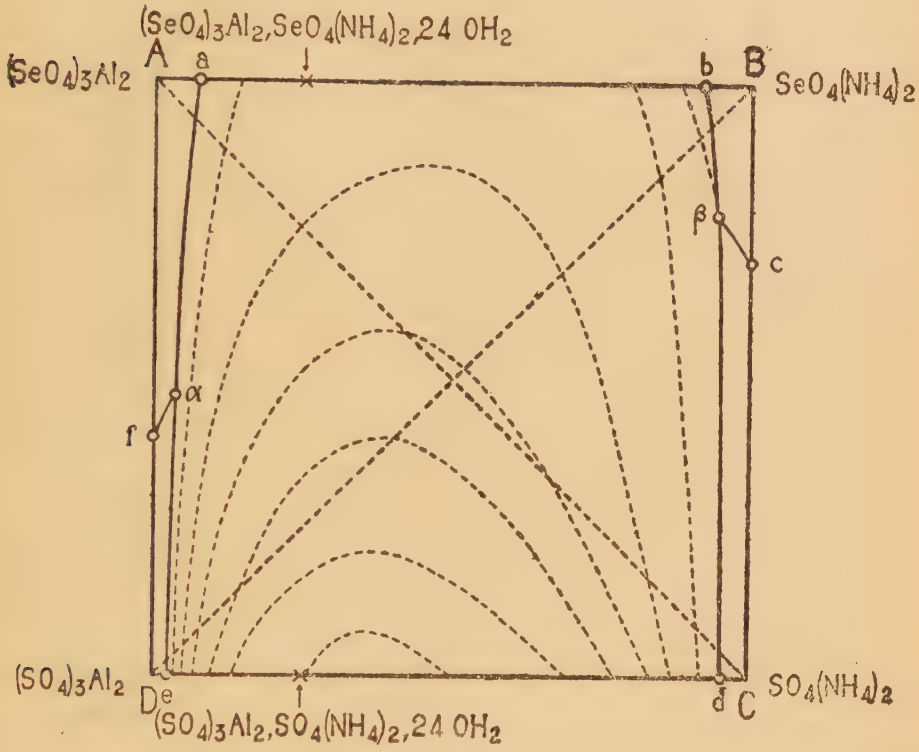


Fig. 23

Comparaison avec les systèmes précédents

On observe pour chacun des systèmes étudiés une combinaison différente.

Le système quaternaire renfermant le potassium est le plus simple et le plus symétrique. On observe l'isomorphisme entre les couples sulfate-séléniate de potassium d'une part et alun sélénique-alun sulfurique d'autre part.

Dans le système quaternaire contenant l'ammonium l'isomorphisme n'existe qu'entre les aluns.

Enfin dans le quaternaire contenant le sodium on ne ren-

contre pas d'isomorphisme. Le domaine de l'alun sulfurique est très réduit et l'alun sélénique n'existe pas.

Les dimensions relatives des ions invoquées par Lipson pour différencier les aluns peuvent expliquer ces différences.

Les gros ions SeO_4^{--} laissent entre eux, dans la maille cubique, un volume trop grand pour être comblé par les ions Na^+ relativement petits. Il se produit donc un écroulement de l'édifice cristallin cubique, qui devient orthorhombique, avec modification corrélative du degré d'hydratation.

Il est possible que le sel double « correspondant approximativement à l'alun de lithium », que Horan et Duane (77) ont signalé dans l'étude à 0° C du ternaire $OH_2 - (SO_4)_3Al_2 - SO_4Li_2$, soit analogue à ce composé séléno-sodique. Les rapports des dimensions des ions $\frac{SeO_4}{Na}$ et $\frac{SO_4}{Li}$ sont en effet très voisins.

Le cation ammonium NH_4^+ très volumineux peut se loger plus facilement entre les gros ions SeO_4^{--} qu'entre les ions SO_4^{--}. La structure cubique de l'alun sulfurique d'ammonium n'est donc pas modifiée par introduction des ions SeO_4^{--} et l'on note la formation de cristaux mixtes entre les deux aluns.

La cation potassium K^+ de grosseur intermédiaire, semble se comporter de façon identique vis à vis des deux anions.

Nombres expérimentaux

Conventionnellement les notations suivantes seront utilisées pour désigner les différents composés employés et les phases solides obtenues.

SAl pour $(SO_4)_3Al_2$; SeAl pour $(SeO_4)_3Al_2$;
SNa pour SO_4Na_2; SeNa pour SeO_4Na_2;
SK pour SO_4K_2. SeK pour SeO_4K_2;
SAm pour $SO_4(NH_4)_2$; SeAm pour $SeO_4(NH_4)_2$;
SH pour SO_4H_2;
Alum SK pour Alun sulfurique de potassium;
Alun SAm pour Alun sulfurique d'ammonium;
Alun SeK pour Alun sélénique de potassim;
Alun SeAm pour Alun sélénique d'ammonium.

Pour les sels hydratés le nombre de molécules d'eau d'hydratation suivra la notation adoptée pour le composé anhydre. (Ex.: SAl,18 désignera le sel hydraté $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2).

Les compositions sont données en grammes de sel anhydre pour 100 grammes de solution.

Déshydratation du séléniate d'aluminium hydraté

Chauffage Temps (Heures)	TEMPERATURES													
	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	150°	175°	200°	250°	275°	300°
0,25	21,72	21,45	21,30	—	20,10	18,80	18,10	—	15,85	15,23	—	—	—	—
0,30	—	—	—	20,73	—	—	—	16,02	—	—	—	—	—	—
0,50	21,40	20,94	20,66	—	19,00	17,15	16,55	—	—	13,28	12,15	11,12	8,98	7,57
0,60	—	—	—	19,90	—	—	—	14,74	—	—	—	—	—	—
0,75	21,18	20,55	—	—	18,38	16,20	—	—	12,77	—	—	—	—	—
1,00	21,00	—	19,87	19,30	17,84	16,00	15,05	13,83	12,02	11,39	10,40	9,28	7,73	6,50
1,25	—	20,08	—	19,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,50	20,92	—	19,40	19,00	17,11	—	—	12,91	—	10,35	9,73	—	—	6,11
2,00	20,90	19,74	19,20	18,78	16,67	14,87	13,65	—	10,28	10,01	8,86	7,91	6,82	—
2,50	—	—	—	—	—	—	—	—	10,01	—	—	—	—	6,00 (Dec)
3,00	20,88	19,63	19,00	18,07	—	14,22	—	11,48	9,85	9,37	—	—	6,50	—
4,00	—	—	—	—	16,18	—	—	—	—	8,65	—	—	—	—
5,00	20,85	19,41	18,62	17,47	—	13,71	12,45	10,70	8,60	8,34	7,55	6,92	6,25	5,40
7,00	—	19,25	—	17,32	—	13,63	—	10,30	8,40	—	—	—	6,18	5,20
8,00	—	—	18,29	—	16,09	—	12,18	10,15	—	—	—	—	—	—
9,00	—	—	—	—	—	—	—	10,02	—	8,02	—	—	—	—
9,25	20,80	—	—	—	—	13,58	—	—	8,26	—	—	—	—	—
9,50	—	—	—	—	—	—	12,10	—	—	—	7,45	—	6,00	—
9,75	—	19,00	18,21	17,16	16,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10,00	—	—	—	—	—	—	—	10,00	—	—	—	6,80	—	—

Système ternaire: OH_2 — $(SO_4)_3Al_2$ — SO_4H_2

ENSEMBLES		RESTES		SOLUTIONS		PTS FIG	PHASES SOLIDES
SAl	SH	SAl	SH	SAl	SH		
—	—	—	—	27,90	—	A	SAl, 18
—	—	—	—	24,80	4,38		—
30,00	5,00	41,31	2,49	23,12	6,51		—
—	—	45,28	2,66	17,82	14,70		—
—	—	35,42	9,39	12,58	23,45		—
20,00	20,00	—	—	10,96	25,58		—
10,00	30,00	—	—	7,23	32,05		—
—	—	—	—	2,63	40,32	B	SAl, 18 + SAl, 16
—	—	30,64	20,56	1,58	45,40		SAl, 16
10,00	40,00	—	—	1,02	48,00		—
—	—	33,58	19,13	0,76	49,70		—
5,00	50,00	—	—	0,62	53,51	C	SAl, 16 + SAl, 10
—	—	27,90	32,30	0,46	55,60		SAl, 10
10,00	50,00	—	—	0,32	58,82		—
—	—	24,15	38,70	0,16	60,65		—
5,00	60,00	—	—	0,18	64,87		—
—	—	21,92	46,05	0,35	68,90		—
7,00	65,00	—	—	0,85	71,05	D	SAl, 10 + SAl, 6
—	—	23,45	50,82	0,70	72,25		SAl, 6
5,00	70,00	23,88	51,40	0,65	74,12		—
—	—	23,28	54,03	1,06	76,50		—
—	—	—	—	2,19	77,53	E	SAl, 6 + SAl, SH, 4
5,00	75,00	—	—	1,82	77,87		SAl, SH, 4
—	—	—	—	1,28	79,80		—
—	—	18,10	66,35	0,68	82,60		—
5,00	80,00	22,92	61,97	0,44	84,56		—
—	—	24,60	61,33	0,31	86,23		—
5,00	85,00	27,35	61,27	0,05	90,12		—
—	—	20,79	69,54	—	93.21		—
5,00	92,75	21,28	73,48	—	98,70	F	—

I. Système ternaire: OH_2 — $(SeO_4)_3Al_2$ — SeO_4Na_2

ENSEMBLES		RESTES		SOLUTIONS		PTS FIG	PHASES SOLIDES
SeAl	SeNa	SeAl	SeNa	SeAl	SeNa		
—	—	—	—	27,35	—	A	SeAl, 22
32,50	4,00	—	—	24,94	2,51	a	SeAl, 22 + SeAl, SeNa, 22
30,00	5,00						
—	—	—	—	24,19	3,17		SeAl, SeNa, 22
30,00	8,50	—	—	23,32	4,15		—
—	—	—	—	21,53	6,34		—
27,00	10,00	—	—	20,68	7,41		—
—	—	—	—	19,10	9,61		—
—	—	41,35	16,67	18,72	10,18		—
27,00	15,00	—	—	17,06	13,00		—
—	—	42,77	17,08	16,12	14,80		—
—	—	—	—	14,33	18,75		—
—	—	—	—	13,70	20,22		—
19,00	27,00	—	—	13,21	21,55	b	SeAl, SeNa, 22 + SeNa, 10
13,50	29,00						
—	—	5,23	34,73	11,26	21,92		SeNa, 10
—	—	2,71	35,03	8,92	22,60		—
—	—	—	—	4,27	24,98		—
—	—	—	—	1,31	27,26		—
—	—	—	—	—	28,60	B	—

II. Système ternaire: OH_2 — SeO_4Na_2 — SO_4Na_2

ENSEMBLES		RESTES		SOLUTIONS		PTS FIG	PHASES SOLIDES
SeNa	SNa	SeNa	SNa	SeNa	SNa		
—	—	—	—	28,60	—	B	SeNa, 10
32,00	2,50	—	—	25,48	3.11		—
—	—	—	—	24,10	4,55		—
—	—	24,88	3,46	22,46	6,32		—
28,00	9,00						
27,00	12,50	—	—	20,89	8,35	c	SeNa, 10 + Cx.mx.
25,00	15,00	—	—	19,57	8,52		Cx.mx.
—	—	—	—	16,04	9,20		—
—	—	23,12	20,77	14,29	9,72		—
—	—	—	—	11,46	10,61		—
—	—	16,28	23,80	8,30	12,12		—
—	—	—	—	7,58	12,48		—
8,50	20,00	—	—	5,10	13,48		—
—	—	7,04	24,12	4,03	14,16		—
—	—	3,00	26,63	2,32	14,87		—
—	—	—	—	—	16,22	C	SNa, 10

III. Système ternaire: $OH_2 — (SO_4)_3Al_2 — SO_4Na_2$

ENSEMBLES		RESTES		SOLUTIONS		PTS FIG	PHASES SOLIDES
SAl	SNa	SAl	SNa	SAl	SNa		
—	—	—	—	27,90	—	D	SAl, 18
—	—	—	—	26,22	2,08		—
30,00	4,00	—	—	24,94	3,77	e	SAl, 18 + Alun SNa
30,00	6,00						
—	—	—	—	23,78	3,86		AlunSNa
—	—	32,52	12,09	22,08	4,45		—
26,00	8,50	—	—	20,55	5,06		—
—	—	31,05	12,21	18,73	6,20		—
—	—	31,18	13,25	17,20	7,71		—
—	—	—	—	16,08	9,54		—
—	—	30,12	13,87	15,48	11,10		—
20,00	15,00	—	—	15,05	12,72	d	AlunSNa + SNa, 10
15,00	20,00						
—	—	—	—	13,97	12,70		SNa, 10
—	—	—	—	12,76	12,71		—
—	—	5,90	25,82	10,20	13,08		—
4,00	20,00	—	—	4,82	14,26		—
—	—	—	—	1,95	15,21		—
—	—	—		—	16,22	C	—

IV. Système ternaire: $OH_2 — (SeO_4)_3Al_2 — (SO_4)_3Al_2$

ENSEMBLES		RESTES		SOLUTIONS		PTS FIG	PHASES SOLIDES
SeAl	SAl	SeAl	SAl	SeAl	SAl		
—	—	—	—	27,35	—	A	SeAl, 22
30,00	2,00	—	—	25,85	1,88		—
—	—	—	—	24,25	3,62		—
—	—	35,09	3,82	21,38	6,55		—
25,00	7,25	—	—	19,71	8,37		—
—	—	—	—	14,86	9,83		—
—	—	32,94	7,78	15,92	13,46		—
—	—	—	—	15,24	14,87		—
20,00	17,50	—	—	14,86	15,77	f	SeAl, 22 + SAl, 18
16,00	20,00						
—	—	—	—	12,48	16,83		SAl, 18
—	—	6,87	30,45	10,76	17,90		—
7,00	25,00	—	—	8,11	19,81		—
—	—	—	—	6,60	21,09		—
—	—	2,81	35,57	5,12	22,62		—
—	—	—	—	3,02	24,48		—
—	—	—	—	—	27,90	D	—

V. Section quaternaire: $OH_2 — (SeO_4)_3Al_2 — SO_4Na_2$

ENSEMBLES		RESTES		SOLUTIONS		PTS FIG	PHASES SOLIDES
SeAl	SNa	SeAl	SNa	SeAl	SNa		
—	—	—	—	27,35	—	A	SeAl, 22
—	—	—	—	25,78	1,33		—
30,00	3,00	—	—	25,02	1,90	φ_1	— + SeAl, SeNa, 22
—	—	34,23	10,25	24,22	2,97		SeAl, SeNa, 22
27,00	7,00	—	—	22,66	4,36		—
—	—	—	—	21,93	5,24		—
—	—	33,58	13,06	20,02	7,56		—
24,00	12,00	—	—	18,94	8,31		—
—	—	—	—	18,40	10,28		—
—	—	—	—	17,67	11,93		—
22,00	16,00	—	—	17,52	12,88		—
21,00	18,00	—	—	17,46	13,66	φ_2	— + Cx.mx.
20,00	19,00	—	—	16,30	13,71		Cx.mx.
—	—	16,48	22,24	12,28	13,92		—
—	—	—	—	8,82	14,20		—
8,00	20,00	—	—	6,98	14,48		—
—	—	3,96	23,72	4,20	14,97		—
—	—	—	—	3,08	15,19		—
—	—	—	—	—	16,22	C	SNa, 10

VI. Section quaternaire: $OH_2 — (SO_4)_3Al_2 — SeO_4Na_2$

ENSEMBLES		RESTES		SOLUTIONS		PTS FIG	PHASES SOLIDES
SAl	SeNa	SAl	SeNa	SAl	SeNa		
—	—	—	—	27,90	—	D	SAl, 18
—	—	—	—	26,86	1,36		—
30,00	3,00	—	—	25,62	3,33		—
30,00	7,00	—	—	24,92	4,78	ω_1	SAl, 18 + SeAl, SeNa, 22
—	—	—	—	23,51	5,82		SeAl, SeNa, 22
—	—	31,37	11,68	21,98	7,00		—
—	—	29,51	12,53	19,80	8,82		—
—	—	—	—	18,87	9,65		—
—	—	—	—	17,33	11,22		—
—		—	—	16,18	12,55		—
—		—	—	14,80	14,22		—
18,00 / 17,00	16,00 / 18,00	—	—	13,86	15,60	ω_2	SeAl, SeNa, 22 + Cx.mx.
—	—	—	—	12,68	16,53		Cx.mx.
—	—	17,33	24,08	11,64	17,72		—
—	—	—	—	10,76	18,69		—
—	—	—	—	10,14	19,56		—
—	—	15,08	30,31	9,07	21,50		—
11,00 / 9,00	28,00 / 29,00	—	—	8,34	23,32	ω_3	Cx.mx. + SeNa, 10
—	—	—	—	7,26	23,55		SeNa, 10
4,00	30,00	—	—	5,20	24,32		—
—	—	—	—	4,06	25,01		—
—	—	1,26	25,38	1,90	26,54		—
—	—	—	—	—	28,60	B	—

COMPOSITIONS EN G. pour 100 g. de solution				COMPOSITIONS EN MOLÉCULES pour 100 g. d'eau			
SAl	SeAl	SNa	SeNa	SAl	SeAl	SNa	SeNa
—	27,35	—	—	—	0,0780	—	—
—	26,10	—	2,72	—	0,0760	—	0,0068
—	25,02	1,90	—	—	0,0708	0,0061	—
6,27	17,56	—	2,55	0,0249	0,0494	—	0,0061
7,89	16,15	—	2,38	0,0314	0,0454	—	0,0057
13,50	11,72	2,38	—	0,0546	0,0336	0,0077	—
—	—	—	28,60	—	—	—	0,0706
—	13,25	—	21,50	—	0,0421	—	0,0582
1,58	11,65	—	21,61	0,0071	0,0371	—	0,0585
4,04	8,42	—	21,63	0,0179	0,0264	—	0,0580
7,46	4,95	—	20,52	0,0326	0,0153	—	0,0540
10,01	3,38	—	19,04	0,0434	0,0103	—	0,0498
—	—	16,22	—	—	—	0,0455	—
—	—	8,35	20,89	—	—	0,0277	0,0520
—	3,22	8,26	17,56	—	0,0094	0,0273	0,0436
—	8,04	9,15	13,30	—	0,0239	0,0310	0,0348
8,26	—	—	23,32	0,0354	—	—	0,0602
—	13,52	10,89	7,87	—	0,0413	0,0379	0,0205
15,04	—	12,70	—	0,0608	—	0,0413	—
15,34	3,34	12,33	—	0,0649	0,0100	0,0420	—
10,45	7,42	11,73	—	0,0435	0,0220	0,0393	—
5,89	11,93	11,36	—	0,0243	0,0349	0,0378	—
13,86	—	—	15,60	0,0576	—	—	0,0390
—	17,46	13,66	—	—	0,0525	0,0466	—
27,90	—	—	—	0,1132	—	—	—
24,95	—	3,77	—	0,1020	—	0,0124	—
23,06	1,75	4,34	—	0,0951	0,0051	0,0143	—
20,22	3,15	6,56	—	0,0844	0,0093	0,0220	—
16,01	3,63	10,89	—	0,0675	0,0108	0,0368	—
24,86	—	—	4,86	0,1035	—	—	0,0122
15,77	14,86	—	—	0,0665	0,0445	—	—
15,31	9,20	—	2,96	0,0618	0,0262	—	0,0072

carré

Total	COMPOSITIONS EN MOLÉCULES pour 1 mol. de sel					Pts Fig.	PHASES SOLIDES
	x	$1-x$	y	$1-y$	z		
0,0780	—	1	1	—	71,2	A	SeAl, 22
0,0828	0,08	0,92	1	—	67,1	a	SeAl, 22 + SeAl, SeNa, 22
0,0769	0,08	0,92	0,92	0,08	72,2	φ_1	— —
0,0804	0,07	0,93	0,69	0,31	69,1	a_1	— —
0,0825	0,07	0,93	0,62	0,38	67,2	a_2	— —
0,0959	0,08	0,92	0,35	0,65	58,3	α	SeAl, 22 + SeAl, SeNa, 22 + SAl, 18
0,0706	1	—	1	—	78,8	B	SeNa, 10
0,1003	0,58	0,42	1	—	55,5	b	SeNa, 10 + SeAl, SeNa, 22
0,1027	0,57	0,43	0,93	0,07	54,1	b_1	— —
0,1023	0,56	0,44	0,82	0,18	54,3	b_2	— —
0,1019	0,53	0,47	0,68	0,32	54,5	b_3	— —
0,1035	0,48	0,52	0,58	0,42	53,6	β	SeNa, 10 + SeAl, SeNa, 22 + Cx.mx.
0,0455	1	—	—	1	122,3	C	SNa, 10
0,0797	1	—	0,65	0,35	69,2	c	Se Na, 10 + Cx.mx.
0,0803	0,88	0,12	0,66	0,34	69,1	c_1	— —
0,0897	0,73	0,27	0,65	0,35	61,8	c_2	— —
0,0956	0,63	0,37	0,63	0,37	58,1	ω_3	— —
0,0997	0,58	0,42	0,62	0,38	55,7	c_3	— —
0,1021	0,40	0,60	—	1	69,6	d	SNa, 10 + Alun SNa
0,1169	0,36	0,64	0,08	0,92	47,5	γ	SeAl, SeNa, 22 + Alun SNa + Cx.mx.
0,1048	0,37	0,63	0,21	0,79	53,1	γ_1	SeAl, SeNa, 22 + Cx.mx.
0,0970	0,39	0,61	0,36	0,64	57,3	γ_2	— —
0,0966	0,41	0,59	0,41	0,59	58,8	ω_2	— —
0,0991	0,47	0,53	0,53	0,47	56,0	φ_2	— —
0,1132	—	1	—	1	49,1	D	SAl, 18
0,1144	0,11	0,89	—	1	48,5	e	SAl, 18 + Alun SNa
0,1145	0,12	0,88	0,04	0,96	48,5	δ	SAl, 18 + Alun SNa + SeAl, SeNa, 22
0,1157	0,19	0,81	0,08	0,92	48,0	δ_1	Alun SNa + SeAl, SeNa, 22
0,1154	0,32	0,68	0,09	0,91	48,1	δ_2	— —
0,1157	0,11	0,89	0,11	0,89	48,0	ω_1	SAl, 18 + SeAl, SeNa, 22
0,1110	—	1	0,40	0,60	50,1	f	SeAl, 22 + SAl, 18.
0,0952	0,08	0,92	0,35	0,65	57,9	α	SeAl, 22 + SeAl, SeNa, 22 + SAl, 18

I_1. Système ternaire: $OH_2 — (SeO_4)_3Al_2 — SeO_4K_2$

ENSEMBLES		SOLUTIONS		PTS FIG	PHASES SOLIDES
SeAl	SeK	SeAl	SeK		
—	—	27,35	—	A	SeAl, 22
—	—	24,82	0,93		—
27,25	3,00	23,18	2,80	a	SeAl, 22 + Alun SeK
28,00	5,00				
—	—	19,28	5,08		Alun SeK
20,00	9,00	16,77	7,66		—
20,00	16,00	13,13	14,84		—
—	—	12,30	19,00		—
15,00	30,00	11,43	25,50	b	Alun SeK + SeK
4,00	45,00	4,51	41,22		SeK
		—	54,50	B	—

II_1. Système ternaire: $OH_2 — SeO_4K_2 — SO_4K_2$

ENSEMBLES		SOLUTIONS		PTS FIG	PHASES SOLIDES
SeK	SK	SeK	SK		
—	—	54,50	—	B	SeK
—	—	52,64	0,58		Cx.mx.
50,00	5,00	47,62	1,44		—
45,00	7,50	43,20	1,91		—
40,00	7,50	39,35	2,14		—
—	—	32,15	2,69		—
30,00	10,00	30,10	2,82		—
25,00	10,00	25,78	3,16		—
—	—	21,61	3,60		—
15,00	10,00	15,73	4,48		—
10,00	10,00	10,52	5,80		—
5,00	15,00	5,38	7,67		—
2,00	10,00	2,17	9,04		—
		—	10,02	C	SK

III_1. Système ternaire: $OH_2 — (SO_4)_3Al_2 — SO_4K_2$

ENSEMBLES		SOLUTIONS		PTS FIG	PHASES SOLIDES
SAl	SK	SAl	SK		
—	—	27,90	—	D	SAl, 18
27,90	2,00	22,36	0,51	d	SAl, 18 + Alun SK
25,00	2,00				
—	—	17,62	0,51		Alun SK
—	—	13,11	0,60		—
12,00	2,50	9,52	0,82		—
—	—	6,33	1,32		—
10,00	5,00	3,67	1,89		—
6,25	5,00	2,32	3,08		—
—	—	1,77	5,21		—
5,00	9,00	1,97	8,02	e	Alun SK + SK
5,00	10,00				
—	—	1,15	8,52		SK
—	—	—	10,02	C	—

V_1. Section quaternaire: $OH_2 — (SeO_4)_3Al_2 — SO_4K_2$

ENSEMBLES		SOLUTIONS		PTS FIG	PHASES SOLIDES
SeAl	SK	SeAl	SK		
—	—	27,35	—	A	SeAl, 22
30,00	2,00	25,11	2,24	φ_1	SeAl, 22 + Cx.mx.
30,00	3,00				
25,00	5,00	21,72	2,68		Cx.mx.
—	—	14,58	3,64		—
14,00	5,00	12,18	4,06		—
—	—	7,96	4,90		—
5,00	7,50	3,51	6,83		—
5,00	10,00	2,69	7,97	φ_2	Cx.mx. + SK
2,00	10,00	2,14	8,12		SK
—	—	—	10,02	C	—

VI_1. Section quaternaire: $OH_2 — (SO_4)_3Al_2 — SeO_4K_2$

ENSEMBLES		SOLUTIONS		PTS FIG	PHASES SOLIDES
SAl	SeK	SAl	SeK		
—	—	27,90	—	D	SAl, 18
30,00	5,00	23,58	1,53	ω_1	SAl, 18 + Cx.mx.
25,00	6,00	19,32	1,42		Cx.mx.
—	—	15,56	1,34		—
26,00	5,00	11,18	1,62		—
—	—	6,82	2,32		—
—	—	4,54	2,92		—
—	—	3,50	5,73		—
10,00	12,00	3,10	10,61		—
5,00	20,00	3,35	17,04	ω_2	Cx.mx. + SeK
—	—	2,10	23,55		SeK
—	—	—	54,50	B	—

VII_1. Section quaternaire: OH_2 — Alun sélénique — Alun sulfurique

ENSEMBLES		SOLUTIONS		PTS FIG	PHASES SOLIDES
Alun SeK	Alun SK	Alun SeK	Alun SK		
—	—	24,43	—		Alun SeK
22,50	2,00	20,91	1,85		Cx.mx.
20,00	4,00	17,50	2,59		—
15,00	5,00	13,54	3,59		—
10,25	5,75	9,09	4,34		—
7,00	6,00	6,28	4,98		—
2,00	6,00	2,20	5,34		—
—	—	—	5,57		Alun SK

COMPOSITIONS EN G. pour 100 g. de solution				COMPOSITIONS EN MOLÉCULES pour 100 g. d'eau			
SAl	SeAl	SK	SeK	SAl	SeAl	SK	SeK
—	27,35	—	—	—	0,0780	—	—
—	23,18	—	2,80	—	0,0621	—	0,0045
—	25,11	2,24	—	—	0,0715	0,0056	—
4,41	22,55	—	2,42	0,0180	0,0624	—	0,0051
—	—	—	54,50	—	—	—	0,1808
—	11,43	—	25,50	—	0,0376	—	0,0610
—	7,95	2,10	19,59	—	0,0234	0,0057	0,0420
3,35	—	—	17,04	0,0123	—	—	0,0323
—	3,78	6,31	5,69	—	0,0093	0,0136	0,0102
—	2,69	7,97	—	—	0,0062	0,0171	—
1,97	—	8,02	—	0,0064	—	0,0171	—
—	—	10,02	—	—	—	0,0213	—
27,90	—	—	—	0,1132	—	—	—
22,36	—	0,50	—	0,0819	—	0,0013	—
23,58	—	—	1,53	0,0920	—	—	0,0031
15,94	4,18	1,20	—	0,0593	0,0110	0,0029	—
13,08	15,30	1,94	—	0,0549	0,0454	0,0050	—
15,77	14,86	—	—	0,0665	0,0445	—	—

carré

Total	COMPOSITIONS EN MOLÉCULES pour 1 mol. de sel					PTS FIG	PHASES SOLIDES
	x	$1-x$	y	$1-y$	z		
0,0780	—	1	1	—	71,2	A	SeAl, 22
0,0666	0,07	0,93	1	—	83,5	a	SeAl, 22 + Alun SeK
0,0771	0,07	0,93	0,93	0,07	72,0	φ_1	SeAl, 22 + Cx.mx. Aluns
0,0855	0,06	0,94	0,79	0,21	65,0	a_1	— —
0,1808	1	—	1	—	31,0	B	SeK
0,0986	0,62	0,38	1	—	56,0	b	SeK + Alun SeK
0,0711	0,67	0,33	0,92	0,08	78,0	b_1	SeK + Cx.mx. Aluns
0,0446	0,72	0,28	0,72	0,28	125,0	ω_2	— —
0,0331	0,72	0,28	0,59	0,41	168,0	b_2	— —
0,0233	0,73	0,27	0,27	0,73	238,0	φ_2	
0,0235	0,73	0,27	—	1	237,0	c	SK + Alun SK
0,0213	1	—	—	1	261,0	C	SK
0,1132	—	1	—	1	49,1	D	SAl, 18
0,0832	0,02	0,98	—	1	67,0	d	SAl, 18 + AlunSK
0,0951	0,03	0,97	0,03	0,97	58,0	ω_1	SAl, 18 + Cx.mx. Aluns
0,0732	0,04	0,96	0,15	0,85	76,0	d_1	— —
0,1053	0,05	0,95	0,43	0,57	53,0	α	SAl, 18 + SeAl, 22 + Cx.mx. Aluns
0,1110	—	1	0,40	0,60	50,1	e	SeAl, 22 + SAl, 18

I_2. Système ternaire: $OH_2 — (SeO_4)_3Al_2 — SeO_4(NH_4)_2$

ENSEMBLES		SOLUTIONS		PTS FIG	PHASES SOLIDES
SeAl	SeAm	SeAl	SeAm		
—	—	27,35	—	A	SeAl, 22
30,00	2.00	26,41	2,40	a	SeAl, 22 + Alun SeAm
30,00	5,00				
25,00	6,00	19,58	2,82		Alun SeAm
—	—	14,93	3,85		—
20,00	7,50	12,80	4,74		—
—	—	11,41	5,27		—
—	—	8,35	9,50		—
—	—	6,18	15,62		—
15,00	20,00	5,06	21,40		—
—	—	4,25	29,34		—
10,00	35,00	3,72	38,42		—
—	—	3,75	42,10		—
7,50	45,00	3,74	45,68	b	SeAm+Alun SeAm
5,00	50,00				
—	—	—	50,15	B	SeAm

II_2. Système ternaire: $OH_2 — SeO_4(NH)_2 — SO_4(NH_4)_2$

ENSEMBLES		RESTES		SOLUTIONS		PTS	PHASES SOLIDES
SeAm	SAm	SeAm	SAm	SeAm	SAm	FIG	
—	—	—	—	50,15	—	B	SeAm
—	—	67,48	1,48	49,08	2,31		—
55,00	5,00	—	—	47,27	5,76		—
—	—	65,23	6,07	44,83	9,64		—
50,00	10,00	—	—	43,56	11,23		—
50,00	15,00						
45,00	20,00	—	—	41,74	13,29	c	SeAm + SAm
40,00	25,00						
—	—	24,82	45,56	38,86	15,05		SAm
30,00	30,00	—	—	35,50	17,12		—
25,00	25,00	—	—	25,68	23,04		—
20,00	30,00	—	—	21,10	26,22		—
—	—	10,71	51,30	15,42	30,06		—
10,00	40,00	—	—	11,25	33,11		—
—	—	3,50	56,53	4,58	38,55		—
—	—	—	—	—	42,15	C	—

III_2. Système ternaire: $OH_2 — (SO_4)_3Al_2 — SO_4(NH_4)_2$

ENSEMBLES		SOLUTIONS		PTS FIG	PHASES SOLIDES
SAl	SAm	SAl	SAm		
—	—	27,90	—	D	SAl, 18
28,00	2,00	22,09	0,26	*e*	SAl, 18 + Alun SAm
25,00	2,50				
—	—	18,31	0,38		Alun SAm
15,00	2,50	11,65	0,54		—
—	—	5,70	0,76		—
9,00	3,00	3,89	1,51		—
—	—	2,06	4,30		—
5,00	12,50	1,32	12,08		—
—	—	1,30	21,42		—
5,00	27,50	1,35	28,75		—
5,00	40,00	1,48	39,71	*d*	SAm + Alun SAm
5,00	45,00				
—	—	—	42,15	C	SAm

V_2. Section quaternaire: $OH_2 — (SeO_4)_3Al_2 — SO_4(NH_4)_2$

SOLUTIONS		PTS FIG	PHASES SOLIDES
SeAl	SAm		
27,35	—	A	SeAl, 22
25,05	1,58	φ_1	SeAl, 22 + Cx.mx. Aluns
19,29	2,22		Cx.mx Aluns
12,58	2,77		—
9,62	3,50		—
5,37	4,64		—
2,90	9,58		—
2,53	13,83		—
2,19	23,20		—
2,51	37,30		—
2,74	40,75	φ_2	— + SAm
—	42,15	C	SAm

VI_2. Section quaternaire: $OH_2 — (SO_4)_3Al_2 — SeO_4(NH_4)_2$

ENSEMBLES		SOLUTIONS		PTS	PHASES SOLIDES
SAl	SeAm	SAl	SeAm	FIG	
—	—	27,90	—	D	SAl, 18
25,00	2,00	20,52	0,26	ω_1	SAl, 18 + Cx.mx. Aluns
20,00	4,00	14,30	0,58		Cx.mx. Aluns
—	—	9,25	0,75		—
10,00	3,00	6,41	1,48		—
—	—	4,82	2,48		—
—	—	3,98	5,27		—
5,00	13,00	3,05	12,82		—
—	—	2,62	18,17		—
5,00	45,00	2,27	43,86	ω_2	SeAm + Cx.mx. Aluns
—	—	—	50,15	B	SeAm

VII_2. Section quaternaire:
OH_2 — Alun sélénique — Alun sulfurique

ENSEMBLES		SOLUTIONS		PTS FIG	PHASES SOLIDES
Alun SeAm	Alun SAm	Alun SeAm	Alun SAm		
—	—	17,54	—		AlunSeAm
17,00	2,00	15,38	1,83		Cx.mx. Aluns
—	—	12,80	2,76		—
14,00	5,00	9,91	3,52		—
—	—	5,06	4,42		—
5,00	5,00	4,51	4,52		—
3,00	7,00	2,22	5,04		—
—	—	—	5,40		AlunSAm

COMPOSITIONS EN G. pour 100 g. de solution				COMPOSITIONS EN MOLÉCULES pour 100 g. d'eau			
SAl	SeAl	SAm	SeAm	SAl	SeAl	SAm	SeAm
—	27,35	—	—	—	0,0780	—	—
—	26,41	—	2,40	—	0,0768	—	0,0063
—	25,05	1,58	—	—	0,0685	0,0054	—
9,08	12,38	0,17	—	0,0339	0,0326	0,0007	—
—	—	—	50,15	—	—	—	0,1872
—	3,74	—	45,68	—	0,0153	—	0,1684
2,27	—	—	43,86	0,0123	—	—	0,1593
—	—	42,15	—	—	—	0,1840	—
—	—	13,29	41,74	—	—	0,0747	0,1730
—	1,89	5,67	25,58	—	0,0059	0,0214	0,0712
1,48	—	39,71	—	0,0074	—	0,1706	—
—	2,74	40,75	—	—	0,0100	0,1820	—
27,90	—	—	—	0,1132	—	—	—
22,09	—	0,26	—	0,0832	—	0,0008	—
20,52	—	—	0,26	0,0758	—	—	0,0006
15,77	14,86	—	—	0,0665	0,0445	—	—

carré

Total	COMPOSITIONS EN MOLÉCULES pour 1 mol. de sel					PTS FIG	PHASES SOLIDES
	x	$1-x$	y	$1-y$	z		
0,0780	—	1	1	—	71,0	A	SeAl, 22
0,0831	0,08	0,92	1	—	67,0	a	SeAl, 22 + Alun SeAm
0,0739	0,07	0,93	0,93	0,07	75,0	φ_1	SeAl, 22 + Cx.mx. Aluns
0,0672	0,02	0,98	0,48	0,52	83,0	α	SeAl, 22 + Cx.mx. Aluns + SAl, 18
0,1872	1	—	1	—	30,0	B	SeAm
0,1837	0,92	0,08	1	—	30,2	b	SeAm + Alun SeAm
0,1716	0,93	0,07	0,93	0,07	32,0	ω_2	SeAm + Cx.mx. Aluns
0,1840	1	—	1	—	30,0	C	SAm
0,2477	1	—	0,70	0,30	22,5	c	SAm + Alun SAm
0,0985	0,94	0,06	0,78	0,22	56,0	β	SAm + SeAm + Cx.mx. Aluns
0,1780	0,96	0,04	—	1	31,2	d	SAm + Alun SAm
0,1920	0,96	0,04	0,96	0.04	29,0	φ_2	SAm + Cx.mx. Aluns
0,1132	—	1	—	1	49,0	D	SAl, 18
0,0840	0,01	0,99	—	1	66,0	e	SAl, 18 + Alun SAm
0,0764	0,01	0,99	0,01	0,99	73,0	ω_1	SAl, 18 + Cx.mx. Aluns
0,1110	—	1	0,40	0,60	50,1	f	SAl, 18 + SeAl, 22

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

1) Le séléniate d'aluminium a été peu étudié jusqu'ici. Dans ce travail j'ai porté mon attention sur sa préparation et sur ses combinaisons avec l'eau. J'ai pu, par deshydratation à température constante, mettre en évidence les hydrates à 22, 19, 16, 10 et 6 molécules d'eau. Le sel anhydre n'a pu être obtenu en raison de sa décomposition aux températures supérieures à 275° C.

2) J'ai tracé une isotherme à 20° du système ternaire : $OH_2 — (SO_4)_3Al_2 — SO_4H_2$. Cette étude m'a fait retrouver les divers hydrates du sulfate d'aluminium à 18, 16, 10 et 6 molécules d'eau que d'autres auteurs ont obtenu par deshydratation sous l'action de la chaleur. Un sel acide $(SO_4)_3Al_2$, SO_4H_2, 4 OH_2 se manifeste dont les aluns peuvent être considérés comme les sels.

3) J'ai abordé l'étude des aluns séléniques. Dans le but de les comparer aux aluns sulfuriques, l'isotherme 20° a été tracée pour chacun des trois systèmes quaternaires :

a) $OH_2 — SeO_4^{--} — SO_4^{--} — Al^{+++} — Na^+$;
b) $OH_2 — SeO_4^{--} — SO_4^{--} — Al^{+++} — K^+$;
c) $OH_2 — SeO_4^{--} — SO_4^{--} — Al^{+++} — NH^+$.

4) Le premier quaternaire (celui contenant le sodium) montre l'existence, en solution aqueuse à 20°, de six nappes cristallines. Parmi celles-ci trois correspondent aux sels purs : $(SeO_4)_3Al_2$, 22 OH_2, $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2 et SeO_4Na_2,

10 OH_2. Une quatrième correspond à des cristaux mixtes entre les sulfate et séléniate de sodium décahydratés; les deux dernières sont relatives à deux sels doubles: alun sulfurique de sodium $(SO_4)_3Al_2$, SO_4Na_2, 24 OH_2 et $(SeO_4)_3Al_2$, SeO_4Na_2, 22 OH_2. Ce dernier sel double n'est pas un alun; son degré d'hydratation est inférieur et, fait essentiel, il cristallise dans le système orthorhombique au lieu du système cubique des aluns.

5) Le quaternaire renfermant le potassium est plus simple. Le diagramme carré met en évidence quatre nappes cristallines seulement. On retrouve les nappes du $(SeO_4)_3Al_2$, 22 OH_2 et de $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2; les deux autres nappes sont relatives à des cristaux mixtes obtenus entre les deux paires SeO_4K_2 — SO_4K_2 d'une part, et alun sélénique — alun sulfurique d'autre part.

6) Le troisième quaternaire contenant l'ammonium présente cinq nappes de surface très inégales. A côté des quatre nappes relatives aux sels purs: $(SeO_4)_3Al_2$, 22 OH_2, $(SO_4)_3Al_2$, 18 OH_2, $SeO_4(NH_4)_2$ et $SO_4(NH_4)_2$, on observe une nappe très étendue relative aux cristaux mixtes entre aluns sélénique et sulfurique.

7) Lipson a classé les aluns ordinaires en trois groupes d'après la grosseur de l'ion alcalin.

Groupe α: caractéristqiue des ions moyens (Ex.: K, Rb).
Groupe β: caractéristique des ions gros (Ex.: NH_4, Cs).
Groupe γ: caractéristique des ions petits (Ex.: Na).

La grosseur de l'ion alcalin, facteur déterminant de cette classification, doit également entrer en ligne de compte dans le cas des aluns séléniques. En effet la grosseur de l'ion SeO_4^{--} de volume supérieur à celui de SO_4^{--}, doit augmenter la disproportion entre anion et cation. De sorte que dans le cas du sodium la stabilité de l'édifice cubique n'existe plus et au lieu d'observer la formation d'alun sélénique de sodium, on obtient la cristallisation d'un sel double orthorhombique de formule: $(SeO_4)_3Al_2$, SeO_4Na_2, 22 OH_2. Ce composé différent de l'alun ne syncristallise pas avec lui.

Pour les aluns des groupes α et β (K^+ et NH_4^+) la disproportion entre les volumes de l'anion et du cation est moins marquée et l'on observe l'existence d'aluns séléniques qui donnent des cristaux mixtes avec l'alun sulfurique correspondant.

BIBLIOGRAPHIE

1) Pellini: Gazz. Chim. Ital., *40*, p. 37, 1910.
2) Gerichten: Lieb. Ann., *168*, p. 214, 1873.
3) Hill-Smith-Ricci: Jal. Am. Chem. Soc., *62*, p. 2717, 1940.
4) Weber: Pogg. Ann., *108*, p. 615, 1859.
5) Wohlwill: Lieb. Ann., *114*, p. 180, 1860.
6) Petterson: Nova Acta Upsala, *9*, p. 4, 1873; Ber., *9*, p. 1563, 1876.
7) Fabre: C. R., *105*, p. 114, 1887.
8) Roncagliolo: Gazz. Chim. Ital., *35*, p. 533, 1905.
9) Wagner: Ber., *50*, p. 1088, 1905.
10) Prodosh-Choudhury: J. Indian Chem. Soc., *18*, p. 2780, 1941.
11) Dolique: Ann. Chim. Anal., *18*, p. 313, 1936; Bull. Soc. Chim., *9*, p. 820, 1942.
12) Perahia: Thèse Doct. Phie, Montpellier, 1942.
13) Genois: Thèse Doct. Phie, Montpellier, 1944.
14) Dolique-Collet: Comm. Soc. Chim. France (Montpellier, 5-7-1946); Bull. Soc. Chim., fasc. 3-4, p. 197M, 1947.
15) Collet: C. R., *228*, p. 1024, 1949.
16) Collet: C. R., *228*, p. 1122, 1949.
17) Collet: C. R., *228*, p. 1494, 1949.
18) Collet: C. R., *229*, p. 1328, 1949.
19) Collet: C. R., *230*, p. 951, 1950.
20) Tourneux: Ann. Chim. Phys., *11*, p. 225, 1919.
21) Tourneux-Mlle Pernot: Bull. Soc. Chim., *41*, p. 397, 1927.
22) Cornec: Revista Caliche, 1924.

23) Cornec-Cottet: Bull. Soc. Chim., *35*, p. 682, 1924.
24) Cornec-Krombach: Ann. Chim., *12*, p. 222, 1929.
25) Klein: Ann. Chim., *14*, p. 269, 1940.
26) Dolique: Soc. Pharm. Montpellier, 1945.
27) Hering: Bull. Soc. Chim., p. 333, 1947.
28) Lenher-Wechter: Jal. Am. Chem. Soc., *47*, p. 1522, 1925.
29) Hoffer: Thèse Sciences Strasbourg, 1937.
30) Meyer-Moldenhauer: Z. Anorg. Chem., *116*, p. 198, 1921.
31) Meyer-Heider: Ber., *48*, p. 1154, 1915.
32) Huffe-Crosky: Jal. Am. Chem. Soc., *51*, p. 1457, 1929.
33) Gilbertson-King: Jal. Am. Chem. Soc., *58*, p. 180, 1936.
34) Metzner: C. R., *123*, p. 236, 998, 1061, 1896; Thèse Sciences, Paris, 1898.
35) Lenher-Kao: Jal. Am. Chem. Soc., *47*, p. 1521, 1925.
36) Krauss-Fricke: Z. Anorg. Chem., *166*, p. 170, 1927.
37) Petterson: Z. Anal. Chem., *12*, p. 287, 1873.
38) Gooch-Evans: Am. Jal. Sciences, *50*, p. 40, 1895.
39) Britton: Jal. Chem. Soc., *121*, p. 982, 1922.
40) Lacroix: Ann. Chim., *4*, p. 5 à 83, 1949.
41) Mlle Treilles: Thèse Doct. Phie, Montpellier, 1939.
42) Kahane: Bull. Soc. Chim., *47*, p. 382, 1930.
43) Mousseron-Gravier: Bull. Soc. Chim., *51*, p. 1382, 1932.
44) Gravier: Thèse Doc. Phie, Montpellier, 1932.
45) Dobbins-Byrd: Jal. Phys. Chem., *35*, p. 3673, 1931.
46) Dobbins-Addleston: Jal. Phys. Chem., *39*, p. 637, 1937.
47) Hill-Kaplan: Jal. Am. Chem. Soc., *60*, p. 550, 1938.
48) Wirth: Z. Anorg. Chem., *79*, p. 360, 1912.
49) Baud: C. R., *137*, p. 492, 1903.
50) Recoura: C. R., *137*, p. 118, 1903.
51) Silberberger: Monatsch., *25*, p. 220, 1904.
52) Funaki: Jal. Electr. Assoc. Japan, *7*, p. 144, 1939.
53) Meyer-Aulich: Z. Anorg. Chem., *172*, p. 325, 1928.
54) Chrétien: Ann. Chim., *12*, p. 80, 1929.
55) Mitscherlich: Pogg. Ann., *12*, p. 138, 1828.
56) Gehlen: Schweigger's J., *18*, p. 377, 1828.
57) Zellner: Schweigger's J., *18*, p. 344, 1828.
58) Augé: C. R., *110*, p. 1139, 1890.
59) Smith: Jal. Am. Chem. Soc., *31*, p. 245, 1909.
60) Wadmore: Proc. Chem. Soc., *21*, p. 150, 1905.
61) Leffman-Strock: Ann. Jal. Phie, *100*, p. 474, 1928.

62) Dobbins-Thomas: Jal. Phys. Chem., *41,* p. 655, 1937.
63) Lipson: Proc. Roy. Soc. London, *151 A,* p. 347, 1935.
64) Friend: Jal. Chem. Soc., *135,* p. 2782, 1929.
65) Berkeley: Phil. Trans. Roy. Soc. London, *203,* p. 209, 1904.
66) Wright: Jal. Chem. Soc., *135,* p. 2782, 1929.
67) Hering: Thèse Sciences Strasbourg, 1926.
68) Dolique-Pauc: Soc. Pharm. Montpellier, p. 89, 1947.
69) Roozeboom: Z. Phys. Chem., *8,* p. 521, 1891; Z. *Phys.* Chem., *30,* p. 385, 1899.
70) Tutton: Jal. Chem. Soc. London, *89,* p. 1059, 1906.
71) Alluard: C. R., *59,* p. 500, 1864.
72) Dolique-Pauc: Soc. Phie Montpellier, p. 86, 1947.
73) Retgers: Z. Phys. Chem., *8,* p. 6, 1891.
74) Kirschoff-Bunsen: Pogg. Ann., *113,* p. 351, 1861.
75) S. Uno: Waseda Appl. Chem. Soc. Bull., *14,* p. 51, 1937.
76) Kaplan: Thèse Sciences New-York, 1938.
77) Horan-Duane: Jal. Am. Chem. Soc., *63,* p. 3539, 1941.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction 11

CHAPITRE PREMIER : Généralités.

1) Méthodes utilisées 13

2) Préparation des sels : A) Sulfates 15

B) Séléniates 16

Etude particulière des hydrates du séléniate d'aluminium 21

3) Dosages : *a*) Séléniates 23

b) Sulfates 24

c) Aluminium 24

d) Métaux alcalins 26

CHAPITRE DEUXIÈME.

Le système ternaire : $OH_2 — (SO_4)_3Al_2 — SO_4H_2$ 27

CHAPITRE TROISIÈME.

Système quaternaire: SeO_4^{--}, SO_4^{--}, Al^{+++}, Na^+..... 35

I. $OH_2 — (SeO_4)_3Al_2 — SeO_4Na_2$ 36

II. $OH_2 — SeO_4Na_2 — SO_4Na_2$ 39

III. $OH_2 — (SO_4)_3Al_2 — SO_4Na_2$ 40

IV. $OH_2 — (SeO_4)_3Al_2 — (SO_4)_3Al_2$ 44

V. $OH_2 — (SeO_4)_3Al_2 — SO_4Na_2$ 46

VI. $OH_2 — (SO_4)_3Al_2 — SeO_4Na_2$ 46

Diagramme carré 48

CHAPITRE QUATRIÈME.

Système quaternaire : SeO_4^{--}, SO_4^{--}, Al^{+++}, K^+ 52
I_1. OH_2 — $(SeO_4)_3Al_2$ — SeO_4K_2 52
II_1. OH_2 — SeO_4K_2 — SO_4K_2 54
III_1. OH_2 — $(SO_4)_3Al_2$ — SO_4K_2 57
IV_1. OH_2 — $(SeO_4)_3Al_2$ — $(SO_4)_3Al_2$ 58
V_1. OH_2 — $(SeO_4)_3Al_2$ — SO_4K_2 59
VI_1. OH_2 — $(SO_4)_3Al_2$ — SeO_4K_2 60
VII_1. OH_2 — Alun sélénique — Alun sulfurique 61
Diagramme carré 61

CHAPITRE CINQUIÈME.

Système quaternaire : SeO_4^{--}, SO_4^{--}, Al^{+++}, NH_4^+ 66
I_2. OH_2 — $(SeO_4)_3Al_2$ — $SeO_4(NH_4)_2$ 66
II_2. OH_2 — $SeO_4(NH_4)_2$ — $SO_4(NH_4)_2$ 68
III_2. OH_2 — $(SO_4)_3Al_2$ — $SO_4(NH_4)_2$ 69
IV_2. OH_2 — $(SeO_4)_3Al_2$ — $(SO_4)_3Al_2$ 71
V_2. OH_2 — $(SeO_4)_3Al_2$ — $SO_4(NH_4)_2$ 71
VI_2. OH_2 — $(SO_4)_3Al_2$ — $SeO_4(NH_4)_2$ 72
VII_2. OH_2 — Alun sélénique — Alun sulfurique 72
Diagramme carré 72

Nombres expérimentaux 77

Résumé et conclusions 104

Bibliographie 107

SECONDE THESE

Le rayonnement cosmique : Les Mésons

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Signé : L. ROYER.

Vu et permis d'imprimer :
Alger, le 22 avril 1950.
Le Recteur de l'Académie d'Alger,
P.-E. GAU.

IMPRIMERIE LOUIS JEAN GAP (H.-A.) 312/37
DEPOT LEGAL N° 71 - 50